

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 9796:2013
ASTM D 4810 – 06

Xuất bản lần 1

**KHÍ THIÊN NHIÊN – XÁC ĐỊNH HYDRO SULFIDE BẰNG
ỐNG DETECTOR NHUỘM MÀU**

*Standard test method for hydrogen sulfide in natural gas
using length-of-stain detector tubes*

HÀ NỘI - 2013

Lời nói đầu

TCVN 9796:2013 được xây dựng trên cơ sở chấp nhận hoàn toàn tương đương với ASTM D 4810 – 06 *Standard Test Method for Hydrogen Sulfide in Natural Gas Using Length-of-Stain Detector Tubes*, với sự cho phép của ASTM quốc tế, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA. Tiêu chuẩn ASTM D 4810 – 06 thuộc bản quyền ASTM quốc tế.

TCVN 9796:2013 do Tiểu ban kỹ thuật Tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC28/SC2 *Nhiên liệu lỏng – Phương pháp thử* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Khí thiên nhiên – Xác định hydro sulfide bằng ống detector nhuộm màu

Standard test method for hydrogen sulfide in natural gas using length-of-stain detector tubes

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này qui định qui trình xác định hydro sulfide trong các đường ống dẫn khí thiên nhiên tại hiện trường nhanh và đơn giản. Các ống detector có sẵn trên thị trường có dải đo từ 0,5 ppm thể tích đến 40 % thể tích, Tuy nhiên phần lớn các phép đo sẽ nằm trong khoảng dưới của dải này (có nghĩa là, dưới 120 ppm).

1.2 Thông thường, sulfur dioxide và mercaptan có thể gây các nhiễu sắc dương tính. Trong một số trường hợp, nitơ dioxide có thể gây nhiễu sắc âm tính. Hầu hết các ống phát hiện có một lớp "làm sạch trước" (precleanse) được thiết kế để loại bỏ các chất gây nhiễu đến mức tối đa nào đó. Tham khảo các chỉ dẫn của nhà sản xuất về các thông tin nhiễu cụ thể.

1.3 Các giá trị tính theo đơn vị SI là giá trị tiêu chuẩn.

1.4 Tiêu chuẩn này không đề cập đến tất cả các vấn đề liên quan đến an toàn khi sử dụng. Người sử dụng tiêu chuẩn này có trách nhiệm thiết lập các nguyên tắc về an toàn và bảo vệ sức khỏe cũng như khả năng áp dụng phù hợp với các giới hạn quy định trước khi đưa vào sử dụng.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau là cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản mới nhất, bao gồm cả các sửa đổi, bổ sung (nếu có).

Tiêu chuẩn của Hiệp hội chế biến khí

No. 2377-86 *Test for hydrogen sulfide in natural gas using length of stain tubes (Phép thử xác định hydro sulfide trong khí thiên nhiên sử dụng chiều dài ống nhuộm màu).*

3 Tóm tắt phương pháp

Mẫu thử được cho đi qua ống detector chứa đầy hóa chất được chuẩn bị riêng. Hydro sulfide có mặt trong mẫu sẽ phản ứng với hóa chất để tạo ra sự thay đổi màu hoặc nhuộm màu. Chiều dài của vết nhuộm màu xuất hiện trong ống detector khi tiếp xúc với thể tích đã đo của mẫu tỷ lệ thuận với lượng hydro sulfide có mặt trong mẫu thử. Sử dụng bơm pittông thao tác bằng tay hoặc bơm kiểu thổi/bể để hút thể tích đã đo của mẫu qua ống detector với tốc độ dòng kiểm soát. Chiều dài vết nhuộm màu sinh ra được chuyển đổi về ppm (thể tích) hydro sulfide (H_2S), bằng cách so sánh với thang đo hiệu chuẩn do nhà sản xuất cung cấp cho từng hộp ống phát hiện (các ống có dải đo cao hơn có các đơn vị là phần trăm thể tích). Hệ thống đo theo phương pháp này cung cấp số đọc trực tiếp, di chuyển dễ dàng và hoàn toàn phù hợp để thực hiện các phép kiểm tra hydro sulfide tại chỗ một cách nhanh chóng trong các điều kiện tại hiện trường.

4 Ý nghĩa và sử dụng

4.1 Phép đo hydro sulfide có trong khí thiên nhiên là quan trọng bởi vì các yêu cầu kỹ thuật về chất lượng khí, bản chất ăn mòn của H_2S đối với các vật liệu đường ống và ảnh hưởng của H_2S lên thiết bị sử dụng.

4.2 Phương pháp này cho phép kiểm soát hàm lượng hydro sulfide tại hiện trường một cách tiện lợi và tiết kiệm. Hệ thống đo có thiết kế phù hợp để các nhân viên không có chuyên môn hoặc được đào tạo tối thiểu cũng có thể sử dụng được.

5 Thiết bị, dụng cụ

5.1 Ống detector nhuộm màu và thang đo hiệu chuẩn – Ống thủy tinh gắn kín có các đầu có thể bẻ gãy, có kích thước phù hợp với vòng kẹp ống của bơm. Lớp thuốc thử bên trong ống, thường là nền silica gel được phủ bằng các hóa chất hoạt tính, phải là loại sử dụng riêng cho hydro sulfide và phải tạo ra sự thay đổi màu rõ ràng khi tiếp xúc với mẫu khí có chứa hydro sulfide. Bất kỳ chất nào được biết là sẽ gây nhiễu phải được nêu trong hướng dẫn kèm theo các ống này. Thang đo phải được in trực tiếp trên ống hoặc có thể sử dụng các dấu hiệu khác cho phép nhận biết dễ dàng hàm lượng hydro sulfide từ thang đo chuẩn riêng được cung cấp cùng ống detector. Thang đo hiệu chuẩn phải tương quan nồng độ hydro sulfide với chiều dài vết nhuộm màu. Thời hạn sử dụng của ống detector ít nhất là hai năm kể từ ngày sản xuất nếu được bảo quản theo các khuyến nghị của nhà sản xuất.

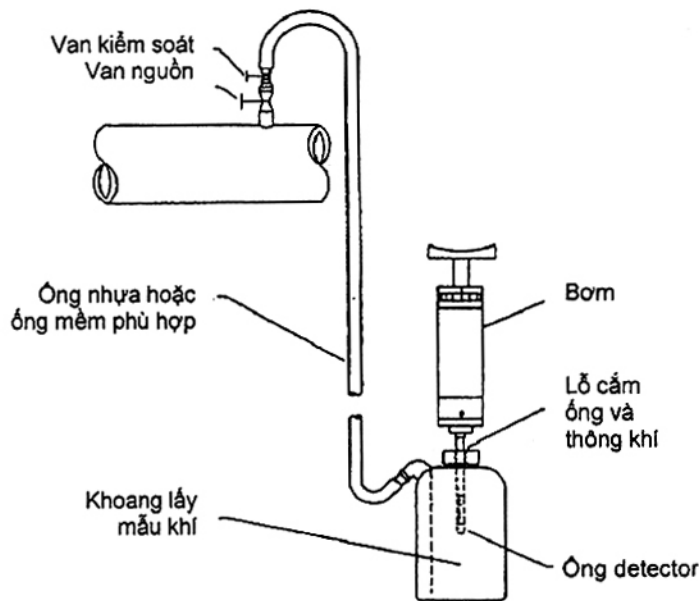
5.2 Bơm của ống detector – Bơm pittông thao tác bằng tay hoặc bơm kiểu thổi/bể. Bơm phải có khả năng hút 100 cm^3 mẫu trên một hành trình qua ống detector với dung sai thể tích bằng $\pm 5\text{ cm}^3$. Bơm được thiết kế riêng để sử dụng cùng ống detector.

CHÚ THÍCH 1: Ống detector và bơm tạo thành một cụm thiết bị và phải được sử dụng đồng bộ. Từng nhà sản xuất thực hiện hiệu chuẩn ống detector để phù hợp với các đặc tính dòng chảy của bơm chuyên dụng này. Không cho phép dùng lẫn bơm và ống của các hãng khác nhau vì độ chính xác của hệ thống có thể sẽ bị suy giảm đáng kể. (Lưu ý rằng có ít nhất một nhà sản xuất cho phép các mẫu mờ rộng đến 100 hành trình bơm để thu được các mức phát hiện thấp hơn. Để áp dụng cho mục đích phân tích điều tra đại trà, việc lấy mẫu có thể được tự động hóa bằng cách hút mẫu từ một vật chứa mẫu làm bằng chất liệu trơ tự xẹp được khi có chân không. Tốc độ dòng mẫu được duy trì trong khoảng $\pm 5\%$ so với tốc độ dòng quy định của nhà sản xuất. Các ứng dụng đặc thù kiểu này dễ mất tính chính xác nên chúng được khuyến cáo chỉ dùng cho các mục đích phân tích sàng lọc. Tham vấn nhà sản xuất về các giới hạn).

5.3 Khoảng lấy mẫu khí – Bất kỳ vật chứa nào cho phép đưa ống detector vào dòng khí mẫu đồng đều tại áp suất khí quyển và tách biệt mẫu với môi trường xung quanh. Giữa khoang lấy mẫu và van nguồn có một van kim bằng thép không gỉ (hoặc bộ điều áp) dùng cho mục đích điều chỉnh lưu lượng mẫu. Tốc độ dòng nên xấp xỉ bằng từ một đến hai lần thay đổi thể tích trên phút hoặc tối thiểu phải cung cấp dòng khí ra rõ rệt trong suốt thời gian lấy mẫu của ống detector.

CHÚ THÍCH 2: Khoảng lấy mẫu phù hợp có thể được làm bằng vỏ chai nước rửa loại polyetylen có kích cỡ danh nghĩa bằng 500 mL (16 oz) hoặc 1 L (32 oz). Ống phân phối bên trong của chai nước rửa dùng để đưa khí mẫu từ xuống đáy chai. Nắp chai đục một lỗ đường kính 12,5 mm (1/2 in) để cắm ống detector và làm lỗ thông khí (xem Hình 1). Việc xả khí phải được thông hơi với tốc độ đủ để áp suất không bị tích lũy trong khoang lấy mẫu và làm tăng tốc độ dòng chảy qua ống detector. (Khoang lấy mẫu khí thay thế kiểu xuyên dòng có thể được tạo ra bằng cách sử dụng túi bảo quản thực phẩm loại ziploc dung tích 3,8 L (1 gal). Một ống mềm dẻo xuyên qua góc đầu nút miệng túi và kéo dài đến đáy túi. Góc đối diện của đầu nút miệng túi được dùng để cho ống detector và lỗ thông mẫu. Phần còn lại của miệng túi được kẹp kín. Áp dụng qui trình cơ bản đối với dụng cụ lấy mẫu như nêu tại Hình 1).

CHÚ THÍCH 3: Vật chứa lấy mẫu khác có thể là một túi gom được làm từ vật liệu phù hợp để thu gom khí thiên nhiên (ví dụ: Mylar). Túi lấy mẫu có dung tích tối thiểu là 2 L.



Hình 1 – Sơ đồ thiết bị

6 Cách tiến hành

6.1 Chọn vị trí lấy mẫu sao cho có thể lấy được mẫu đại diện của đối tượng cần thử nghiệm (ví dụ: van nguồn trên đường ống dẫn chính). Điểm lấy mẫu nên chọn trên mặt trên của đường ống và có lắp ống mẫu bằng thép không gỉ luôn sâu vào tới khoảng một phần ba ở giữa đường ống. Mở van nguồn ngay lập tức để làm sạch van và đầu nối làm bằng các vật liệu lạ.

6.2 Lắp van kim (hoặc bộ điều áp) tại đầu ra của van nguồn, sau đó dùng một đoạn ống mềm ngắn nhất có thể để nối với khoang lấy mẫu (xem Hình 1). Tránh sử dụng ống gây phản ứng hoặc hấp thụ H₂S, như ống đồng hoặc cao su tự nhiên. Sử dụng các vật liệu như TFE-fluorocarbon, vinyl, polyetylen hoặc thép không gỉ.

6.3 Mở van nguồn. Mở van kim đủ để có một dòng khí đi vào khoang lấy mẫu, phù hợp theo 5.3. Làm sạch bình chứa ít nhất trong 3 min (Hình 1).

CHÚ THÍCH 4: Nếu dùng túi gom thay cho khoang lấy mẫu, thì thực hiện theo 6.1 và 6.2, trong đó thay thế khoang lấy mẫu bằng túi gom. Theo 6.3, tháo túi ra khi đã đầy. Xả khí để làm sạch túi và lấy mẫu lần thứ hai. Túi phải xẹp phẳng hoàn toàn trước mỗi lần làm đầy (Chú thích 3).

6.4 Trước mỗi loạt phép đo, phải thực hiện kiểm tra rò rỉ của bơm bằng cách vận hành bơm tại chỗ với một ống detector nguyên vẹn. Tham khảo các hướng dẫn của nhà sản xuất về qui trình kiểm tra rò rỉ và hướng dẫn bảo dưỡng nếu phát hiện thấy rò rỉ. Phép thử kiểm tra rò rỉ thông thường mất 1 min.

6.5 Chọn ống detector có dải đo phù hợp nhất với nồng độ dự kiến của hydro sulfide. Độ chính xác của số đọc sẽ tăng khi chiều dài phần nhuộm màu nằm ở nửa trên của thang đo hiệu chuẩn. Tham khảo hướng dẫn của nhà sản xuất về việc sử dụng nhiều hành trình để có được dải thấp hơn trên ống đã cho.

6.6 Bẻ gãy các đầu ống và lắp ống vào bơm, quan sát sự hiển thị của hướng dòng chảy trên ống. Cho ống detector xuyên qua lỗ vào trong khoang lấy mẫu, sao cho đầu vào của ống ở vị trí gần điểm giữa của khoang (xem Hình 1).

CHÚ THÍCH 5: Các ống detector có các giới hạn nhiệt độ từ 0 °C đến 40 °C (32 °F đến 104 °F) và nhiệt độ của mẫu khí phải duy trì trong dải này trong suốt phép thử. Có sẵn các đầu dò làm nguội đối với các mẫu có nhiệt độ vượt 40 °C.

6.7 Vận hành bơm để hút thể tích mẫu cần đo qua ống detector. Tuân theo các chỉ dẫn của ống khi áp dụng nhiều hành trình. Phải đảm bảo sao cho dòng chảy rõ rệt của mẫu được duy trì tại lỗ thông khí của khoang lấy mẫu trong suốt quá trình hút mẫu. Tuân theo các chỉ dẫn về thời gian lấy mẫu chính xác trên một hành trình bơm. Đầu vào của ống detector phải được giữ nguyên vị trí bên trong khoang lấy mẫu cho đến khi hoàn thành việc lấy mẫu. Nhiều bơm của ống detector có hiển thị kết thúc hành trình nên không cần căn thời gian lấy mẫu.

CHÚ THÍCH 6: Nếu sử dụng túi gom, mẫu được hút ra từ túi qua ống nổi mềm. Không ép chặt túi trong quá trình lấy mẫu. Để cho túi xẹp bằng chân không của bơm, như vậy các đặc tính dòng chảy của bơm không thay đổi.

6.8 Lấy ống ra khỏi bơm và đọc ngay nồng độ H₂S từ thang đo hiệu chuẩn hoặc từ biểu đồ được cung cấp kèm theo hộp ống. Đọc trên ống tại điểm cực đại của vết nhuộm màu. Nếu xuất hiện hiện tượng "vết" (chiều dài vết nhuộm không đều), đọc các độ dài lớn nhất và nhỏ nhất, sau đó lấy trung bình hai số đọc.

CHÚ THÍCH 7: Nếu thang đo hiệu chuẩn không được in trực tiếp trên ống detector, thì phải đảm bảo chắc chắn là các biểu đồ hiệu chuẩn tách riêng là phù hợp đúng với ống đang dùng.

6.9 Nếu số lượng hành trình sử dụng khác với số lượng hành trình qui định cho thang đo hiệu chuẩn, thì hiệu chỉnh số đọc như sau:

$$\text{ppm (đã hiệu chỉnh)} = \text{ppm (số đọc)} \times \frac{\text{số hành trình qui định}}{\text{số hành trình thực tế}} \quad (1)$$

6.10 Ghi lại ngay số đọc, kèm theo nhiệt độ của khí và áp suất khí quyển. Tuân theo các hiệu chỉnh về nhiệt độ được cung cấp trong bản chỉ dẫn của ống. Các hiệu chỉnh áp suất theo độ cao là đáng kể đối với các vùng nằm ở vị trí 609,6 m (2000 ft) (so với mặt biển). Hiệu chỉnh về áp suất khí quyển như sau:

$$\text{ppm (đã hiệu chỉnh)} = \text{ppm (số đọc)} \times \frac{760 \text{ mm Hg}}{\text{áp suất khí quyển tính theo mm Hg}} \quad (2)$$

CHÚ THÍCH 8: Mặc dù lượng hóa chất chứa trong ống detector là rất ít, nhưng khí thải bỏ các ống này vẫn phải cẩn thận. Phương pháp thải bỏ chung là ngâm ống đã mở vào nước trước khi bỏ. Nước phải có độ pH trung tính trước khi thải bỏ. Tuân thủ tất cả các qui chuẩn của địa phương, quốc gia về sự thải bỏ hóa chất có qui mô nhỏ.

7 Đảm bảo chất lượng

7.1 Các ống detector từ mỗi đợt sản xuất hoặc của một lô ống phải được thử nghiệm để khẳng định sự phù hợp với độ chính xác đã công bố, (thông thường là $\pm 25\%$).

7.2 Các ống này phải tiếp tục duy trì sự phù hợp với độ chính xác đã công bố cho đến khi hết hạn sử dụng nếu chúng được vận chuyển và bảo quản tuân theo các hướng dẫn của nhà sản xuất.

8 Độ chụm và độ chệch

8.1 Độ chính xác của hệ thống ống detector thường là $\pm 25\%$. Giá trị này được qui định trên cơ sở kết quả của các chương trình do Viện nghiên cứu Quốc gia về Sức khỏe và An toàn

TCVN 9796:2013

Nghề nghiệp (NIOSH) thực hiện trong việc chứng nhận hợp chuẩn các ống detector dùng để đánh giá mức độ ô nhiễm không khí ở mức thấp, phù hợp để kiểm soát mức phơi nhiễm của công nhân. NIOSH đã tiến hành thử nghiệm ống tại các mức bằng 1/2, 1, 2 và 5 lần giá trị ngưỡng giới hạn (TLV), yêu cầu phải đạt độ chính xác $\pm 25\%$ đối với ba mức TVL cao nhất và $\pm 35\%$ với mức 1/2 TLV. (Ví dụ: H₂S có TLV bằng 10 ppm đã được thử nghiệm tại các mức bằng 5, 10, 20 và 50 ppm). Khi chiều dài phần nhuộm màu ngắn hơn thì độ chính xác bị kém đi nên tại mức thấp dung sai cho phép cao hơn. NIOSH đã ngừng chương trình này năm 1983 và chương trình này được Viện nghiên cứu An toàn Thiết bị (SEI) tiếp nhận năm 1986.

8.1.1 Tiêu chuẩn của Hiệp hội chế biến khí Mỹ No. 2377 về thử nghiệm khí thiên nhiên bằng ống detector H₂S đã tổng kết độ chính xác của ống detector khi thực hiện phép thử nghiệm khí thiên nhiên, trong đó tất cả các kết quả đã báo cáo đều nằm trong khoảng $\pm 23\%$.

8.2 *Độ lặp lại* – Các kết quả kép thu được do cùng một thí nghiệm viên thực hiện dưới các điều kiện thử như nhau, phải đưa ra các kết quả nằm trong khoảng $\pm 10\%$ giữa 3 ppm và 120 ppm H₂S và $\pm 5\%$ giữa 0,05 ppm và 5 ppm H₂S (xem GPA No.2377). Độ lặp lại tối ưu khi tất cả các phép thử được thực hiện với các ống detector của cùng lô hàng và do một hãng sản xuất.
