

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

**TCVN 9795:2013
ASTM D 1988 – 06**

Xuất bản lần 1

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

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

HÀ NỘI - 2013

Lời nói đầu

TCVN 9795:2013 được xây dựng trên cơ sở chấp nhận hoàn toàn tương đương với ASTM D1988 – 06 (Reapproved 2011), *Standard Test Method for Mercaptans in Natural Gas Using Length-of-Stain Detector Tubes*, đã được rà soát và phê duyệt lại năm 2011, với sự cho phép của ASTM quốc tế, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA. Tiêu chuẩn ASTM D 1988 – 06 (Reapproved 2011) thuộc bản quyền ASTM quốc tế.

TCVN 9795:2012 do Tiểu ban kỹ thuật Tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC28/SC2 *Nhiên liệu lỏng – Phương pháp thử*, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Khí thiên nhiên – Xác định mercaptan bằng ống detector nhuộm màu

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

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định mercaptan trong các đường ống dẫn khí thiên nhiên tại hiện trường nhanh và đơn giản. Ống detector có sẵn có tổng dải đo từ 0,5 ppm thể tích đến 160 ppm thể tích mercaptan, mặc dù phần lớn các ứng dụng sẽ nằm trong khoảng dưới của dải này (có nghĩa là, dưới 20 ppm). Ngoài tổng hàm lượng mercaptan, còn có sẵn các ống detector để xác định methyl mercaptan (0,5 ppm đến 100 ppm), ethyl mercaptan (0,5 ppm đến 120 ppm), và butyl mercaptan (0,5 mg/m³ đến 30 mg/m³ hoặc 0,1 ppm đến 8 ppm).

CHÚ THÍCH 1: Một số ống detector được hiệu chuẩn về milig am trên mét khối (mg/m³) thay cho các phần triệu theo thể tích. Chuyển đổi cho điều kiện tại 25 °C (77 °F) và 101 325 Pa (760 mmHg) như sau:

$$\text{mg/m}^3 = (\text{ppm} \times \text{khối lượng phân tử}) / 24,45 \quad (1)$$

1.2 Ống detector thường bị nhiễu do các khí và hơi khác loại so với loại cần xác định. Do các loại ống sử dụng các nguyên tắc phát hiện khác nhau nên chịu ảnh hưởng các nhiễu này cũng sẽ khác nhau. Nhiều ống detector có một lớp làm sạch trước được thiết kế để loại bỏ nhiễu đến mức tối đa nào đó. Tham khảo các chỉ dẫn của nhà sản xuất về các thông tin nhiễu cụ thể. Hydro sulfide và các mercaptan khác thường gây nhiễu ống detector mercaptan. Xem Điều 5 về các hiện tượng nhiễu của các phương pháp phát hiện khác nhau.

1.3 Tiêu chuẩn này không đề cập đến các quy tắc an toàn liên quan đến việc áp dụng tiêu chuẩn. Người sử dụng tiêu chuẩn này phải có trách nhiệm lập ra các quy định thích hợp về an toàn và sức khỏe, đồng thời phải xác định khả năng áp dụng các giới hạn quy định trước khi sử dụng. Xem các quy định về các nguy hiểm cụ thể tại 7.3.

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

GPA Standard 2188 Tentative method for the determination of ethyl mercaptan in LP Gas using length-of-stain detector tubes, Appendix B, Test for ethyl mercaptan odourant in propane, field method, 1988 (Tiêu chuẩn GPA 2188 Phương pháp sơ bộ xác định etyl mercaptan trong khí dầu mỏ hóa lỏng (LPG) sử dụng ống detector nhuộm màu, Phụ lục B, Phương pháp thử xác định chất tạo mùi etyl mercaptan trong propan, phương pháp hiện trường, 1988).

3 Tóm tắt phương pháp

Mẫu thử được cho đi qua ống detector chứa đầy hóa chất đã được chuẩn bị riêng. Mercaptan có 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 sau khi tiếp xúc với thể tích cần đo của mẫu tỷ lệ thuận với lượng mercaptan có trong mẫu thử. Sử dụng bơm pitông thao tác bằng tay hoặc bơm kiểu thổi/bể để hút thể tích mẫu cần đo qua ống detector với tốc độ dòng được kiểm soát. Chiều dài vết nhuộm màu sinh ra được chuyển đổi về phần triệu (ppm) mercaptan theo thể tích bằng cách so sánh với thang đo hiệu chuẩn do nhà sản xuất cung cấp cho từng hộp ống phát hiện. Hệ thống này cho phép đọc kết quả trực tiếp, di chuyển dễ dàng và hoàn toàn phù hợp để thực hiện các phép kiểm tra mercaptan tại chỗ một cách nhanh chóng trong điều kiện hiện trường (xem Chú thích 1).

4 Ý nghĩa và sử dụng

4.1 Phép đo mercaptan có trong khí thiên nhiên là quan trọng bởi vì mercaptan thường được cho vào khí thiên nhiên như một chất tạo mùi để tạo ra đặc tính cảnh báo. Mùi do mercaptan tạo ra nhằm cảnh báo người tiêu dùng (ví dụ sử dụng ở nơi dân cư) phát hiện sự rò rỉ khí thiên nhiên ở các mức thấp hơn mức nồng độ bắt cháy hoặc gây ngột ngạt khó thở trong không khí. Các phép xác định mercaptan có trong khí thiên nhiên thực hiện ngoài hiện trường là quan trọng vì nồng độ của mercaptan có xu hướng giảm theo thời gian.

4.2 Phương pháp này cho phép đánh kiểm soát hàm lượng mercaptan 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 Sự nhiễu

5.1 Nhiễu sinh ra do khí hydro sulfide (H_2S) là vấn đề thường gặp đối với các ống detector mercaptan và mức độ nhiễu cần phải được hiểu rõ để sử dụng các số đọc trên ống. Có ít nhất ba phương pháp phát hiện nhiễu trong các ống detector mercaptan và mỗi nguyên tắc được tóm tắt như sau.

5.1.1 Paladi sulfat được sử dụng bởi ít nhất một nhà sản xuất. Paladi sulfat bị nhiễu sắc dương tính khi có H_2S , nhưng H_2S có thể bị loại ra trong lớp xử lý làm sạch ở phần trước của ống. Nếu có tình trạng nhiễu thì nhà sản xuất sẽ công bố mức H_2S giới hạn tại đó bắt đầu xuất hiện nhiễu (ví dụ: lớn hơn 500 ppm H_2S sẽ gây sai số dương). Tham khảo tài liệu hướng dẫn sử dụng của nhà sản xuất để biết thông tin này. Propylen và hydrocarbon có từ năm nguyên tử carbon trở lên sẽ gây nhiễu mất màu làm cho nguyên tắc phát hiện bằng paladi sulfat vô hiệu đối với khí dầu mỏ hóa lỏng (LPG). (Paladi chloride được sử dụng bởi ít nhất một nhà sản xuất, và nó thể hiện sự nhiễu H_2S tương tự như với nguyên tắc phát hiện bằng paladi sulfat. Paladi chloride cũng có thể biểu hiện nhiễu hydrocarbon tương tự như đã mô tả với nguyên tắc phát hiện bằng paladi sulfat. Liên hệ với nhà sản xuất để tìm hiểu về các thông tin gây nhiễu cụ thể).

5.1.2 Thủy ngân chloride được sử dụng bởi ít nhất một nhà sản xuất. Thủy ngân chloride bị nhiễu sắc dương tính khi có H_2S , nhưng không bị nhiễu do hydrocarbon như đã mô tả ở trên đối với paladi sulfat. Nguyên tắc phát hiện này được ưa dùng cho các ứng dụng của LPG. H_2S gây nhuộm màu trên ống thủy ngân chloride thậm chí cả khi không có mặt của mercaptan. Một phần triệu H_2S cũng cho số đọc từ 0,4 ppm đến 0,7 ppm mercaptan. Tham vấn nhà sản xuất về các thông tin chính xác nếu thông tin không được nêu trong các tài liệu hướng dẫn sử dụng ống.

5.1.3 Phản ứng hai giai đoạn của hỗn hợp muối đồng/lưu huỳnh được sử dụng bởi ít nhất một nhà sản xuất. Nguyên tắc phát hiện này có sự nhiễu sắc dương tính khi có H_2S và nhạy gấp hai lần với H_2S (tức là, 10 ppm H_2S sẽ xuất hiện 20 ppm mercaptan). Nhiễu do amoniac hoặc các amin gây ra cũng được xác định theo nguyên tắc này sinh ra màu thứ hai.

6 Thiết bị và dụng cụ

6.1 Ống detector nhuộm màu – Ống thủy tinh gắn kín có các đầu có thể bẻ gãy và 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 mercaptan và phải tạo ra sự thay đổi màu rõ ràng khi tiếp xúc với mẫu khí có chứa mercaptan. Các chất đã biết là sẽ gây nhiễu phải được nêu trong hướng dẫn kèm theo các ống này: Thang đo hiệu chuẩn in trên ống thủy tinh phải tương quan với nồng độ mercaptan theo chiều dài vết nhuộm màu. Thang đo hiệu chuẩn riêng biệt cung cấp kèm theo ống cũng được chấp nhận. 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.

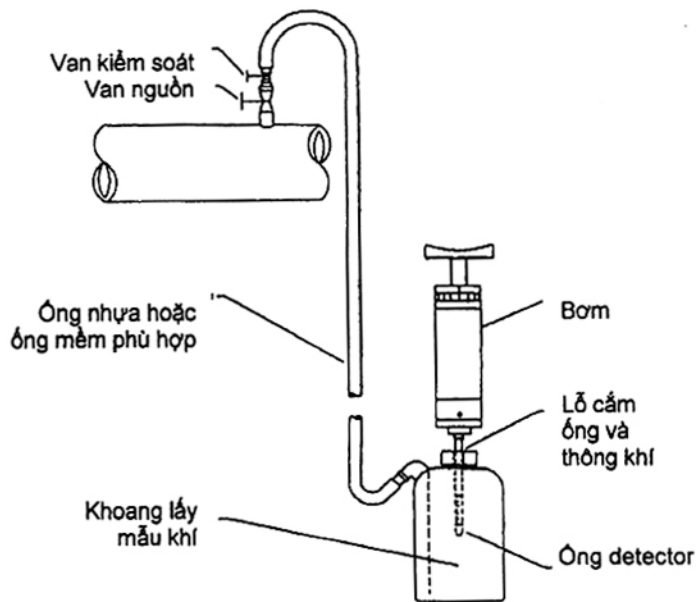
6.2 Bơm của ống detector – Bơm pittông thao tác bằng tay hoặc bơm kiểu thổi/bể. Bơm phải có khả năng hút 100 mL mẫu trên một hành trình qua ống detector với dung sai thể tích bằng ± 5 mL. Bơm được thiết kế riêng biệt để sử dụng cùng ống detector.

CHÚ THÍCH 2: Ống detector và bơm tạo thành một cụm thiết bị và phải được sử dụng đồng bộ. Từng nhà sản xuất thực hiện việc hiệu chuẩn ống detector để phù hợp với đặc tính dòng chảy của bơm chuyên dụng. Không cho phép sử dụng lẫn bơm và ống của các hãng khác nhau vì độ chính xác của hệ thống có thể bị suy giảm đáng kể.

6.3 Khoảng lấy mẫu khí – Bất kỳ vật chứa nào cho phép đưa ống detector vào dòng khí đồng đều tại áp suất khí quyển và được tách biệt với môi trường xung quanh. Giữa khoảng 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 3: Khoảng lấy mẫu phù hợp có thể được làm bằng vỏ chai nước rửa loại polyetylen có kích cỡ danh nghĩa bằng 500 mL hoặc 1 L. Ống phân phối bên trong của chai nước rửa dùng để đưa khí mẫu từ xuống đáy chai. Nắp chai đục một lỗ có đường kính 13 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 khoảng lấy mẫu và làm tăng tốc độ dòng chảy qua ống detector. (Khoảng 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 mút miệng túi và kéo dài đến đáy túi. Góc đối diện của đầu mút 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 4: 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: Màng mỏng polyeste). Túi lấy mẫu có dung tích tối thiểu là 2 L.



Hình 1 – Sơ đồ thiết bị

7 Cách tiến hành

7.1 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 luồn 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.

7.2 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 mercaptan, như ống đồng hoặc cao su tự nhiên. Sử dụng các vật liệu như TFE-fluorocarbon, vinyl, polyetylen, hoặc thép không gỉ.

7.3 Mở van nguồn. Mở van kim đủ để có một dòng khí đi vào khoang lấy mẫu, phù hợp theo 6.3. Làm sạch bình chứa ít nhất trong 3 min (xem Hình 1). (Cảnh báo – Thực hiện các biện pháp thổi khí bay đi tạo thông thoáng cho nhân viên lấy mẫu sao cho tiếp xúc ít nhất với mẫu. Khí thoát ra sẽ tạo ra hỗn hợp khí dễ bắt cháy trong không khí. Vì vậy, giữ các nguồn nhiệt, tia lửa hoặc ngọn lửa tránh xa khu vực lấy mẫu).

CHÚ THÍCH 5: Nếu dùng túi gom thay cho khoang lấy mẫu, thì thực hiện theo 7.1 và 7.2, trong đó thay thế khoang lấy mẫu bằng túi gom. Theo 7.3, 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).

7.4 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. Sử dụng bơm bị rò rỉ trong khi tiến hành thử nghiệm ngoài hiện trường thì làm cho kết quả mẫu thử bị thấp đi.

7.5 Chọn ống detector có dải đo phù hợp nhất với nồng độ dự kiến của mercaptan. 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.

7.6 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 6: 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.

7.7 Vận hành bơm để hút thể tích mẫu cần đo qua ống detector. Tuân theo các chỉ dẫn của ống khí 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

TCVN 9795:2013

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. (Cảnh báo – Điều rất quan trọng là phải đảm bảo rằng không khí xung quanh không bị hút vào mẫu thử. Sự xâm nhập của không khí xung quanh vào mẫu sẽ dẫn đến các số đọc mercaptan bị thấp đi).

CHÚ THÍCH 7: Nếu sử dụng túi gom, mẫu được hút ra từ túi qua ống nối 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.

7.8 Lấy ống ra khỏi bơm và đọc ngay nồng độ mercaptan từ thang đo hiệu chuẩn của ống 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 các 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 8: 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.

7.9 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:

$$A = B \times C/D \quad (2)$$

Trong đó

- A là ppm (đã hiệu chỉnh);
- B là ppm (số đọc);
- C là số hành trình qui định;
- D là số hành trình thực tế.

7.10 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:

$$A = (B \times E/F) \quad (3)$$

Trong đó

- E bằng 101 325 Pa (760 mmHg)'
- F là áp suất khí quyển tính theo mmHg.

CHÚ THÍCH 9: Mặc dù lượng hóa chất chứa trong ống detector là rất ít, nhưng khi 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.

8 Đảm bảo chất lượng

8.1 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 $\pm 25\%$).

8.2 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.

9 Độ chụm và độ chệch

9.1 Độ chính xác của hệ thống ống detector thường là $\pm 25\%$ của số đọc. 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 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 $\frac{1}{2}$, 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 $\frac{1}{2}$ TLV. (Ví dụ: H_2S 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.

9.2 Hiệp hội chế biến khí USA đã báo cáo độ chụm bằng $\pm 15\%$ đối với phép xác định etyl mercaptan trong propan sử dụng các ống detector (xem GPA 2188).
