

Cypris raya

14. June 1930
100°C } 0.00092 } 14. June 1930
200°C } (t = 48°C) } 0.00092
100°C } 0.00092 } 14. June 1930
200°C } (t = 48°C) } (Experiments)

ОАО «ВОЛЖСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ»
(ОАО «ВНИИУС»)

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор
ЗАО «Отрадненский ГПЗ»

ЗАО «Стройсервис Групп»

С.К. Суворин
2007 г.

~~УТВЕРЖДАЮ~~

АКЦИОНЕРНЫЙ директор

А.М. Мазгаров

2007



КИСПЫЙ ГАЗ РЕГЕНЕРАЦИИ АМИНА

ОБЪЁМНЫЕ ДОЛИ КОМПОНЕНТОВ

Методика выполнения измерений

(МВИ ФР-1.31.2005.01505)

Казань

2007

РАЗРАБОТАНА
УТВЕРЖДЕНА И
АТТЕСТОВАНА

ОАО «ВНИИУС».

Федеральным государственным унитарным предприятием
Всероссийским научно-исследовательским институтом
расходометрии (ФГУП ВНИИР)

Свидетельство № 1459 – 06 об аттестации МВИ

Дата выдачи свидетельства: 23 ноября 2006 г.

Методика
измерения

Фактический состав воды Ригенц.
(Чкалов) Нордш.

а по методике

АС Калининской?

т.к. наше измерение важнее
и не затраты. влияют
на результат, т.к. стараются делать
CHC₂+C₃ ≈ 0,2% об.

Настоящая методика не может быть полностью или частично воспроизведена, тиражирована и распространена на территории Российской Федерации без разрешения разработчиков.

1 Область применения

Настоящий документ (МВИ ОАО «ВНИИУС») устанавливает методику выполнения измерений объёмных долей углеводородов С₁ – С₅, диоксида углерода, аммиака, сероводорода и воды в кислом газе регенерации амина, получаемом с установки производства элементарной серы, в диапазоне от 0,01 % до 3,0 %.

2 Требования к погрешности измерений

МВИ обеспечивает выполнение измерений объёмной доли компонентов газов в диапазоне:

от 0,01 % до 0,05 % с погрешностью	$\pm 0,01 \%$
св. 0,05 – 0,10	$\pm 0,03 \%$
– 0,10 – 0,30	$\pm 0,07 \%$
– 0,30 – 1,00	$\pm 0,10 \%$
– 1,00 – 3,00	$\pm 0,30 \%$

3 Средства измерений, оборудование, реактивы и материалы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и другие технические средства:

3.1 Средства измерений и оборудование:

- хроматограф газовый лабораторный с детектором по теплопроводности, обеспечивающий получение результатов в соответствии с настоящей методикой выполнения измерений;
- интегратор или компьютер с программным обеспечением, позволяющим получать графическое изображение хроматограммы, идентификацию пиков, цифровое значение площадей хроматографических пиков, расчёт результатов анализа методом абсолютной градуировки и представление данных;
- машина вычислительная электронная любого типа;
- весы лабораторные II-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г и ценой деления 0,01 г по ГОСТ 24104;
- вакуумный насос масляный любого типа;
- пробоотборник металлический по ГОСТ 14921 вместимостью 400 см³;
- лупа измерительная с ценой деления 0,1 мм по ГОСТ 25706;
- линейка измерительная металлическая по ГОСТ 427 с ценой деления 1 мм;
- секундомер типа СДСпр-1 2-го класса;

- шприц стеклянный медицинский или газовый с фторопластовым поршнем вместимостью от 0,5 до 1 см³;
- шкаф сушильный, обеспечивающий нагрев до 200 °C;
- склянка для промывания газов по ГОСТ 25336.

3.2 Материалы и реактивы:

- стандартные образцы состава газовых смесей на основе диоксида углерода, углеводородов этана или пропана в инертном газе с объёмными долями, обеспечивающими градуировку и проверку градуировки хроматографа в диапазоне концентраций определяемых компонентов в рабочих пробах или установленных в научно-технической документации;
- гелий газообразный (сжатый) очищенный марки А или Б в баллоне по ТУ 0271-135-31323949-2005;
- полисорб - 2 фракцией 0,100 – 0,250 или 0,160 – 0,315 мм, квалификации ч;
- полисорб - 1 фракцией 0,100 – 0,250 или 0,160 – 0,315 мм, квалификации ч, модифицированный полиэтиленгликолем (ПЭГ) 40М;
- калия гидроокись по ГОСТ 24363;
- вата стеклянная или стеклоткань по ГОСТ 10146.

3.3 Средства измерений, применяемые при измерениях, должны быть поверены.

3.4 Допускается применение других средств измерения и оборудования, метрологические характеристики которых не хуже указанных.

4 Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха должна быть в диапазоне от 15 °C до 25 °C;
- относительная влажность воздуха должна быть в диапазоне от 30 % до 80 %;
- атмосферное давление должно быть в диапазоне от 630 до 800 мм рт. ст.;
- напряжение переменного тока электрической сети должно быть (220 ± 22) В;
- частота переменного тока электрической сети должна быть (50 ± 1) Гц;
- отсутствие механических воздействий, внешних электрических и магнитных полей, влияющих на работу аппаратуры;
- содержание агрессивных газов и паров, уровень рентгеновского излучения должны быть в пределах санитарных норм.

5 Метод измерений

Сущность метода заключается в разделении газовой смеси на индивидуальные компоненты при помощи газовой хроматографии с последующей регистрацией их детектором по теплопроводности (ДТП).

Обработку выходной хроматографической информации проводят методом абсолютной градуировки по стандартному образцу с помощью программного обеспечения компьютера или интегратора, или вручную.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

При выполнении измерений объёмной доли компонентов в кислом газе регенерации амина соблюдают следующие требования:

- выполнение правил устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением;
- выполнение правил электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019 и инструкций по эксплуатации прибора;
- требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005;
- соответствие помещения лаборатории требованиям пожарной безопасности согласно ГОСТ 12.1.004 и наличие средств пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

7 Требования к квалификации исполнителей

К выполнению измерений методом газовой хроматографии допускаются лица, имеющие высшее или среднее специальное техническое образование и стаж работы на хроматографе не менее 2 лет, знающие эксплуатационную документацию на газовый хроматограф и другую аппаратуру, перечисленную в разделе 3 данной методики, имеющие навыки компьютерной обработки и умеющие проводить обработку результатов измерений.

8 Отбор проб

8.1 Отбор проб кислого газа регенерации амина производят согласно технологическому руководству по эксплуатации установки и ГОСТ 18917. Для отбора проб используют пробоотборники типа ПГО – 400 по ГОСТ 14921, изготовленные из нержавеющей стали и имеющие боковой отвод, герметизированный резиновой самоуплотняющейся мембраной,

или другие пробоотборники, изготовленные из материалов стойких к воздействию сероводорода и аммиака, и выдерживающие нагрев до 200 °С без потери герметичности.

8.2 Температура линии отбора проб должна быть не ниже температуры газов в трубопроводе, чтобы избежать конденсации паров или их десорбции со стенок пробоотборной линии. Линия отбора проб должна быть короткой, теплоизолированной и оборудована приборами контроля давления и температуры газа. Необходимо обеспечить сбросную линию при промывании пробоотборника во время отбора пробы.

8.3 Перед отбором пробы пробоотборник нагревают до 150 °С и продувают воздухом 10 – 15 мин. Для отбора пробы с низким избыточным давлением газа предварительно нагретый пробоотборник вакуумируют и герметично закрывают. Во время транспортировки, особенно в зимнее время, пробоотборник должен быть укрыт термоизоляционным «одеялом» в несколько слоев.

Примечание – Для предотвращения попадания капельной жидкости на линии отбора пробы перед пробоотборником устанавливают каплеуловитель по ГОСТ 18917, пп. 3.3.12. – 3.3.13. Положение пробоотборника при отборе пробы вертикальное, направление потока сверху вниз способствует удалению возможного конденсата из пробоотборника потоком газа.

8.4 Пробу маркируют.

9 Подготовка к выполнению измерений

При выполнении измерений объёмной доли компонентов анализируемого газа можно применять хроматографические колонки с любым сорбентом, обеспечивающим необходимую степень разделения компонентов газовой смеси, которая должна быть для пар воздух – метан, аммиак – сероводород, сероводород – пропан и пропан – вода не менее 0,8. Степень разделения вычисляют по ГОСТ 17567.

В качестве сорбента при выполнении измерений объёмной доли компонентов кислого газа регенерации амина используют полисорб – 2 или полисорб – 1, модифицированный ПЭГ - 40М.

9.1 Подготовка хроматографических колонок

9.1.1 Чистую, сухую колонку заполняют сорбентом с помощью вакуум - насоса. Для этого один конец колонки закрывают тампоном из стекловолокна (стекловаты) и присоединяют к вакуум-насосу. К другому концу колонки подсоединяют воронку, через которую мелкими порциями при постукивании деревянной палочкой подают сорбент. После заполнения открытый конец колонки закрывают тампоном из стекловаты.

9.1.2 Колонку с сорбентом устанавливают в термостат хроматографа, подают через нее газ - носитель и, не подсоединяя к детектору, кондиционируют, повышая тем-

пературу колонки от комнатной до 180 °С со скоростью 2 °С/мин. Колонку выдерживают при температуре 180 °С не менее 4 ч, затем охлаждают, подсоединяют выходной конец к детектору и проверяют герметичность газовой линии. Конец колонки должен входить соответственно в испаритель и детектор до упора.

9.2 Подготовка хроматографа

Подключение хроматографа к сети, проверку на герметичность и вывод на режим выполняют согласно руководству по эксплуатации хроматографа.

10 Выполнение измерений

10.1 Включают хроматограф согласно прилагаемой к нему инструкции и устанавливают заданный режим выполнения измерений. После стабилизации нулевой линии на максимально чувствительной шкале прибора приступают к выполнению измерений. Перед выполнением измерений рекомендуется провести холостой пробег при условиях, идентичных условиям проведения анализа.

10.2 Пробоотборник с пробой газа должен быть нагрет до температуры, равной или превышающей температуру газа в пробоотборной линии в момент отбора пробы. Для приведения в равновесие компонентов анализируемого газа пробоотборник выдерживают в сушильном шкафу 50 - 60 мин. Ввод пробы газа в хроматограф выполняют с использованием обогреваемого крана-дозатора или газового шприца.

10.3 Необходимо фиксировать давление в пробоотборнике при помощи манометра как после транспортировки в лабораторию, так и после подогрева в сушильном шкафу. Наличие избыточного давления в пробоотборнике до прогрева свидетельствует о гомогенности пробы во время отбора (отсутствие капельной жидкости). Отсутствие избыточного давления в пробоотборнике до нагревания и его резкое (в 10 – 20 раз) возрастание после нагревания свидетельствует о непредставительном отборе пробы и попадании в неё капельной жидкости.

10.4 При вводе пробы шприцем его температура должна быть выше 100 °С. Рекомендуется постепенный нагрев шприца вместе с вынутым штоком. Шприц несколько раз промывают анализируемым газом и затем отобранныю пробу вводят в испаритель хроматографа. Все работы проводятся в перчатках.

10.5 При вводе пробы краном-дозатором пробоотборник устанавливают вертикально на штативе. К выходу крана-дозатора подсоединяют барботер (склянка Дрекселя) с достаточным количеством 10 %-го раствора КОН для создания гидрозатвора. Нижний вентиль пробоотборника соединяют с входом крана-дозатора при помощи на-

кидной гайки и осторожно открывают, чтобы продуть петлю газовой пробой. Петлю продувают десятикратным объёмом пробы со скоростью 2 пузырька в сек (определяется по склянке Дрекселя) и закрывают вентиль пробоотборника. Выравнивание давления газа в петле крана-дозатора до атмосферного определяют по прекращению выделения пузырьков в склянке Дрекселя. Пробу газа вводят в колонку и отсоединяют гидрозатвор, чтобы раствор щёлочи не попал в хроматограф. При повторении анализа пробоотборник снова нагревают.

10.6 Рабочие условия выполнения измерений

Измерение объёмных долей углеводородов С₁ – С₅, аммиака, сероводорода, диоксида углерода и воды в кислых газах регенерации амина выполняют при следующих условиях:

	Полисорб - 2	1,75% ПЭГ 40М на полисорбе -1	
длина колонки, м	3	2	
диаметр колонки, мм .	3	3	
начальная температура термостата колонок, °С	40	40	✓
время изотермы, мин	14	-	
скорость программирования, °С/мин	8	4	
конечная температура термостата колонок, °С	120	120	
температура испарителя, °С	150	150	
температура детектора, ° С	160	160	
газ–носитель	гелий	гелий	
расход газа - носителя, см ³ /мин	40 ± 5	40 ± 5	
скорость диаграммной ленты, мм/ч	240	240	
объем пробы, см ³	0,2 – 0,3	0,2 – 0,3	

Хроматограммы модельной смеси компонентов кислого газа регенерации амина приведены в приложении А на рисунках А.1 и А.2.

11 Обработка и оформление результатов

Обработку полученных результатов измерений и расчет выполняют следующим образом.

11.1 Качественный состав испытуемого продукта устанавливают по характеристикам удерживания, приведенным в таблице 1, или сравнением с типовыми хроматограммами.

Таблица 1 – Относительные характеристики удерживания компонентов кислого газа регенерации амина

Компоненты	Полисорб - 2	1,75% ПЭГ на полисорбе - 1
Воздух	0,00	0,00
Метан	0,09	0,09
Диоксид углерода	0,40	0,35
Этан	1,00	1,00
Аммиак	1,91	-
Сероводород	2,80	2,03
Вода	3,99	3,23
Пропан	4,99	4,01
и - Бутан	8,94	8,37
н - Бутан	9,70	9,62
и - Пентан	11,42	14,38
н - Пентан	11,75	15,28

11.2 Объёмные доли компонентов в газе вычисляют методом абсолютной градуировки по стандартному образцу. Площади пиков измеряют вручную либо с помощью компьютера или интегратора.

Приведенную площадь пика компонента, S_i , вычисляют по формуле

$$S_i = \mu_{0,5} \cdot h_i \cdot k_i \cdot M , \quad (1)$$

где $\mu_{0,5}$ – ширина хроматографического пика, измеренная на половине его высоты, мм;
 h_i – высота хроматографического пика, мм;
 k_i – объёмный поправочный коэффициент;
 M – масштаб регистратора самописца.

Высоту пика измеряют при помощи линейки с погрешностью измерения не более 0,5 мм. Ширину пика измеряют от внешнего контура линии одной стороны пика до внутреннего контура другой стороны с помощью измерительной лупы с погрешностью не более 0,05 мм.

Объёмные поправочные коэффициенты для детектора по теплопроводности приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Объёмные поправочные коэффициенты

Компоненты	Коэффициенты
Воздух	2,06
Метан	2,39
Диоксид углерода	1,77
Этан	1,68
Аммиак	2,12
Сероводород	2,24
Пропан	1,32
Вода	2,61
и - Бутан	1,04
н - Бутан	1,00
и - Пентан	0,83
н - Пентан	0,81

Объёмные доли углеводородов $C_1 - C_5$, диоксида углерода, аммиака и воды (X_i), %, в газе вычисляют по формуле

$$X_i = A \frac{S_i}{S_A}, \quad (2)$$

где A – объемная доля стандарта (этана или пропана) в градуировочной смеси, %;

S_i – приведенная площадь пика i -го компонента, мм^2 ;

S_A – приведенная площадь пика стандарта на хроматограмме градуировочной смеси, мм^2 .

Объемную долю сероводорода X_{H_2S} , %, вычисляют по формуле

$$X_{H_2S} = 100 - \sum X_i \quad (3)$$

Вычисление проводят до второго десятичного знака. За результат принимают среднее арифметическое двух измерений, расхождения между которыми не должны превышать нормативов, приведённых в таблице 3.

Результаты измерений оформляют по форме, принятой в лаборатории.

З чотко описан
Повторяемость
записана
по хим. составу

Таблица 3

Объёмная доля, %	Допускаемые расхождения, объёмная доля, %, в условиях повторяемости (сходимости)
от 0,01 до 0,05	0,01
св. 0,05 " 0,10	0,02
" 0,10 " 0,30	0,05
" 0,30 " 1,00	0,08
" 1,00 " 3,00	0,20

12 Контроль точности результатов измерений

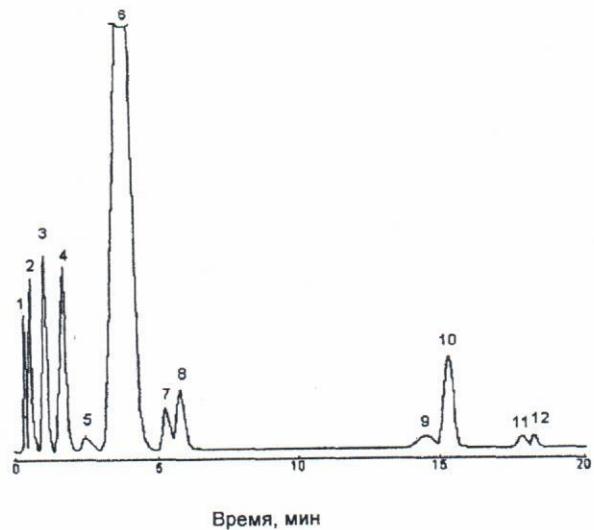
12.1 Оперативный контроль правильности выполнения измерений объёмной доли компонентов кислого газа регенерации амина проводят сравнением полученных характеристик удерживания с нормированными значениями, приведенными в таблице 1. Отклонение от приведенных характеристик удерживания должно быть не более 1 %. Превышение этого показателя указывает на нарушение процедуры хроматографического анализа.

12.2 Оперативный контроль погрешности результатов измерений, выполненных по данной МВИ, осуществляют по оценке повторяемости (сходимости) результатов измерений. Если абсолютное расхождение между результатами двух последовательно выполненных измерений не превышает нормативов, указанных в таблице 3, оба результата признаются приемлемыми, и в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение результатов двух измерений. При правильном использовании метода превышение предела повторяемости может иметь место не чаще 1 раза на 20 анализов.

12.3 Периодический контроль погрешности результатов измерений проводят не реже одного раза в год по стандартным образцам, имеющим аттестованные значения содержаний компонентов, с последующей оценкой погрешностей измерений по ГОСТ Р ИСО 5725 - 6-2002. Алгоритм проведения внутреннего контроля точности приведён в РМГ 61 – 2003. Полученные погрешности измерений компонентного состава не должны превышать пределов погрешности МВИ.

Приложение А (обязательное)

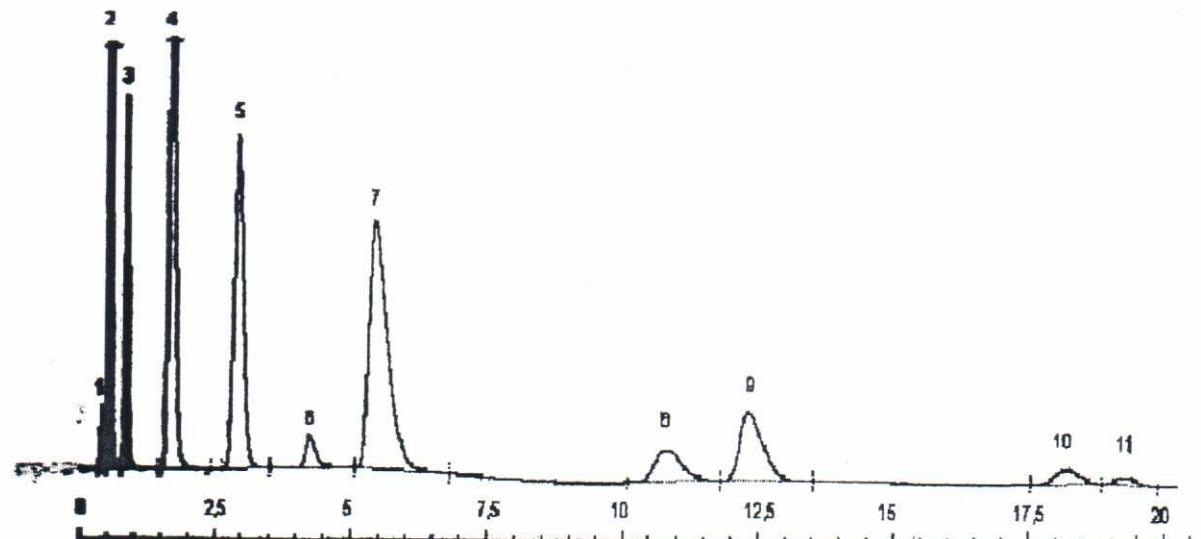
Хроматограмма кислого газа регенерации амина
на колонке с полисорбом-2



1 – воздух; 2 – метан; 3 – диоксид углерода; 4 – этиан; 5 – аммиак; 6 – сероводород;
7 – вода; 8 – пропан; 9 – и-бу坦; 10 – н-бутан; 11 – и-пентан; 12 – н-пентан;

Рисунок – А.1

**Хроматограмма модельной смеси кислого газа регенерации амина
на колонке с полисорбом – 1, модифицированным ПЭГ - 40М**



Время, мин

1 – воздух; 2 - метан; 3 – диоксид углерода; 4 – этиан; 5 – сероводород;
6 – вода; 7 – пропан; 8 – и – бутан; 9 – н – бутан; 10 - и – пентан; 11 - н - пентан

Рисунок 2