

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Российский государственный университет нефти и газа
имени И. М. Губкина»
(РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина)

Кафедра Газохимии

Козлов А.М., Карпов А.Б., Григорьева Н.А.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
по выполнению лабораторной работы
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РТУТИ В ПРИРОДНОМ ГАЗЕ

Москва

2015

УДК 665.6/.7:543.63

ББК 35.514.30ц

Рецензент:

Доцент кафедры разработки и эксплуатации газовых и газоконденсатных месторождений, канд. техн. наук *Самуйлова Л.В.*

Козлов А.М., Карпов А.Б., Григорьева Н.А.

Методические указания по выполнению лабораторной работы
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РТУТИ В ПРИРОДНОМ ГАЗЕ – М.: ИЦ
РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина, 2016. – 13 с.

Методические указания по выполнению лабораторной работы Определение содержания ртути в природном газе предназначены для обучающихся, изучающих методы исследования и технологии использования природного газа. Настоящие методические указания представляют собой описание правил проведения лабораторной работы по определению содержания ртути в газе с использованием метода атомной абсорбции.

Методические указания предназначены для студентов и преподавателей факультета Химической технологии и экологии, а также для руководителей и консультантов дипломных работ и магистерских диссертаций, при выполнении которых необходим контроль содержания металлов в углеводородных средах. Они могут быть полезны студентам других специальностей РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина и нефтегазовых ВУЗов.

Методические указания одобрены к изданию учебно-методической комиссией факультета химической технологии и экологии.

© РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
НЕФТИ И ГАЗА имени И. М. ГУБКИНА

СОДЕРЖАНИЕ РТУТИ В ПРИРОДНОМ ГАЗЕ

Природный газ представляет собой ископаемое топливо, добываемое, перерабатываемое и используемое для различных целей, в первую очередь для сжигания с целью получения электроэнергии и тепла. Как и многие другие материалы природного происхождения, природный газ содержит примеси ртути в небольших количествах, которые мобилизуются в биосферу в процессе добычи, переработки и применения. Добываемый в некоторых регионах газ содержит ртуть в значительных концентрациях (в зависимости от геологических особенностей). Пределы колебаний содержания ртути в газонефтяном сырье весьма существенны (таблица 1).

Таблица 1 – Пределы содержания ртути в нефтяных и газовых месторождениях мира

Компонент	Концентрация ртути
Нефть	0,003-21 мг/кг
Конденсат	<0,037-1,1 мг/кг
Газ	$0,01 \times 10^{-6}$ - 14000×10^{-6} г/м ³

Алюминиевые теплообменники широко используются в процессах сепарации газа, включая производство СПГ, выделения ШФЛУ, азота и олефинов. В ситуациях, когда ртуть – следовой компонент газа или жидкого сырья, происходит конденсация жидких и твердых осадков ртути в теплообменниках. Ртуть в жидкой фазе приводит, при некоторых условиях, к охрупчиванию металла восприимчивого к амальгамной коррозии.

Производители сжиженного природного газа (СПГ) извлекают из него ртуть перед охлаждением. Ртуть может накапливаться в алюминиевом оборудовании в виде жидких или твердых отложений. В холодных потоках жидкости, твердые (замороженные) частицы ртути могут переноситься на большие расстояния далеко от ртутьсодержащих газовых месторождений. Твердые отложения становятся жидкостью, когда теплообменник нагревается во время остановки. Процесс образования жидкометаллической хрупкости требует, чтобы ртуть находилась в жидкой фазе и в физическом контакте с металлом, а не только с оксидом на поверхности. Трещины в алюминиевых сплавах, образованные контактом с ртутью быстро распространяются по границам кристаллов. Процесс жидкометаллической хрупкости отличается от коррозионного растрескивания под напряжением тем, что это чисто электрохимический процесс.

Для очистки обычно требуется снизить концентрацию ртути в природном газе до уровня ниже 0,01 микрограмма ртути на 1 кубометр природного газа при нормальных

условиях, и соответственно необходим высокочувствительный и точный контроль ртутных загрязнений в природном газе.

Наиболее успешным для высокочувствительного определения ртути являются методы атомно-абсорбционной и атомно-флуоресцентной спектроскопии, а также атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, которые имеют очень низкие пределы обнаружения (10^{-12} — 10^{-6} г — для различных вариантов реализации методов), высокую сходимость, повторяемость и точность результатов анализа.

Высокая энергия ионизации атомов ртути ($E_{\text{ion}}(\text{Hg}) = 10,43$ эВ) обуславливает их пребывание при низких температурах в основном энергетическом состоянии, что позволяет легко реализовать в этих условиях атомно-абсорбционное и атомно-флуоресцентное измерение содержания ртути.

Измерение атомного поглощения ртути проводят обычно на длине волны резонансной линии 253,6 нм. Гораздо более чувствительная (примерно в 30—50 раз) линия Hg I 184,9 нм лежит вне обычного спектрального диапазона приборов и применяется только в отдельных установках (специальный вакуумный или заполненный аргоном монохроматор; продувка чистым аргоном для очистки всей газовой системы анализатора от кислорода, молекулы которого поглощают световое излучение в области вакуумного ультрафиолета).

Атомно-абсорбционный анализ — метод аналитической химии, основанный на селективном поглощении электромагнитного излучения определенной длины волны свободными от всех молекулярных связей нейтральными атомами определяемого элемента. Качественный элементный анализ может осуществляться по появлению в спектре характерных линий поглощения атомов. Количественный анализ основан на зависимости одного из параметров, определяющих контур спектральной линии поглощения, от концентрации элемента в образце или поглощающем слое его атомных паров.

Для реализации метода атомно-абсорбционного анализа в традиционном варианте измерения в общем случае необходимо иметь (рисунок 1):

- селективный источник света (СИС), излучающий характерную узкую спектральную линию изучаемого элемента;
- атомизатор (Ат) для перевода данного элемента из реальной пробы (обычно конденсированной) в атомарную форму (в технике гидридов определяемый элемент из конденсированной пробы предварительно выделяется в газообразной молекулярной форме);

- спектральный прибор (СП) для выделения характерной аналитической линии этого элемента;
- электронную систему (ЭС) для детектирования, усиления и обработки аналитического сигнала поглощения.



Рисунок 1 – Принципиальная блок-схема традиционного атомно-абсорбционного спектрометра:

СИС — селективный источник света; Ат — атомизатор; СП — спектральный прибор; ЭС — электронная система регистрации сигнала

Определение содержания элемента в пробе проводят с использованием экспериментально установленной функциональной зависимости (градуировочной функции) между аналитическим сигналом (абсорбция, оптическая плотность) и концентрацией элемента в образце сравнения (стандарте), так как метод атомно-абсорбционного анализа является относительным (сравнительным). Градуировочная функция может быть в виде математической формулы или графика.

Электроны в невозбужденном атоме располагаются таким образом, что он имеет наименьшую энергию. При получении атомом дополнительной энергии внешние электроны могут занять вышележащие (в шкале энергий) свободные энергетические подуровни и уровни.

При сравнительно низких температурах (до 3000 °С) атомы элементов находятся преимущественно в так называемом основном (невозбужденном) состоянии. В этом случае их внешние (валентные) электроны расположены на уровнях с минимально возможной энергией E_0 . Если атомам извне сообщается дополнительная энергия путем их взаимодействия с квантами света соответствующей энергии, то эта энергия очень быстро перераспределяется между всеми атомами системы вследствие их многочисленных столкновений. При получении атомами дополнительной энергии их внешние электроны переходят на более высокие (возбужденные, удаленные) свободные энергетические уровни.

Спектры поглощения (абсорбции) и излучения (эмиссии) атомов, определяемые вероятностью поглощения или излучения ими квантов света, имеют вид набора узких линий с резким максимумом.

Спектральные линии, соответствующие абсорбционным переходам с основных уровней и излучательным переходам на основной уровень, называются резонансными линиями. Для большинства атомов резонансные линии являются наиболее чувствительными линиями для атомно-абсорбционных измерений.

В методе атомно-абсорбционного анализа в первую очередь нашли применение специальные селективные источники линейчатого спектра: чаще всего это лампы с полым катодом и высокочастотные безэлектродные лампы.

При реализации традиционной схемы измерения, когда электромагнитное излучение от селективного источника света, проходящее через слой атомных паров, близко к монохроматическому, то измеряемая величина коэффициента поглощения света будет пропорциональна концентрации атомов в поглощающем слое. С использованием подобной принципиальной схемы ведется непосредственное измерение коэффициента поглощения в центре аналитической линии. Это резко упрощает методику определений и расчет результатов анализа, так как коэффициент поглощения только в этом случае прямо пропорционален концентрации атомов в поглощающем слое, независимо от того, какими причинами обусловлена форма контура спектральной линии.

В настоящее время задача быстрого, селективного и высокочувствительного определения общего содержания ртути в различных объектах решается чаще всего атомно-абсорбционным методом в варианте «холодного пара». Метод атомно-абсорбционной спектроскопии рекомендован как унифицированный при определении ртути в системе Европейского мониторинга. Разработаны ГОСТы и унифицированные методики для определения ртути в различных объектах этим методом. Однако, действующий в настоящее время ГОСТ 28726-90 «Газы горючие природные. Метод определения ртути» не обеспечивает необходимого предела обнаружения ртути в природном газе, используемом на установках СПГ. Данный ГОСТ был разработан для контроля уровня ртути в газах с точки зрения предельно-допустимых концентраций и высокой токсичности ее соединений, способности к накоплению живыми организмами.

Метод заключается в абсорбции ртути из газа сернокислотным раствором марганцовокислого калия, восстановлении ионов ртути раствором хлорида олова (II) до элементарной ртути и отдувом ее из раствора потоком воздуха (азота) в газовую кювету атомно-абсорбционного спектрометра и измерении поглощения резонансной линии ртути с регистрацией пика на компьютере.

Для определения содержания ртути в пределах диапазона от 0,1 мкг/м³ до 5000 мкг/м³ в природном газе применяется ISO 6978-1:2003 Газ природный. Определение содержания ртути. Часть 1. Отбор проб ртути посредством химической адсорбции йода.

Данный метод применим к объемам образцового газа, содержащим менее, чем 20 мг сульфида водорода (абсолютное содержание) и менее, чем общее количество конденсата жидкого углеводорода 10 г/м³ при условиях отбора образцов. Полученная ртуть определяется измерением адсорбции атомарной ртути при 253,7 нм.

Для определения ртути используется также и методика с амальгамированием по ISO 6978-2:2003 Газ природный. Определение содержания ртути. Часть 2. Отбор проб ртути посредством смешивания с золотым/платиновым сплавом.

Сущность метода определения содержания общей ртути качества трубопроводного природного газа с использованием метода осаждения на золотом/платиновом (Au/Pt) сплаве. Этот метод применяется для отбора проб сырья и природного газа при отсутствии конденсации углеводородов. При атмосферном давлении, этот метод предназначен для определения содержания ртути в диапазоне 0,01 мкг/м³ - 100 мкг/м³ в образцов природного газа. При более высоких давлениях (до 8 МПа), это метод предназначен для определения содержания ртути в диапазоне 0,001 мкг/м³ – 1 мкг/м³. Собранная ртуть определяется путем измерения поглощения паров ртути при длине волны 253,7 нм.

Помимо указанных методов для измерения ртути в газе применим также аналогичный метод ASTM D5954 – 98 (2014) Стандартный метод испытаний для отбора проб и измерения ртути природном газе методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

В данной работе используется упрощенная методика определения ртути в природном газе на атомно-абсорбционном спектрометре с электротермической атомизацией водного поглотительного раствора.

ХОД РАБОТЫ

Определение ртути осуществляют на атомно-абсорбционном спектрометре GBC SavantAA. Ртуть из природного газа поглощается поглотительным раствором, который затем атомизируется в графитовой печи с автодозатором и автоматическим разбавлением стандарта.

Пробу природного газа отбирают непосредственно из газопровода, аппарата или другой емкости по пробоотборной линии через запорный вентиль в поглотительную склянку (без промежуточного отбора проб).

Хемосорбционное концентрирование осуществляется концентрированными поглотительными растворами. Пары ртути поглощают небольшим объемом поглотительного раствора. В качестве поглотительных растворов чаще всего используют подкисленный серной кислотой раствор перманганата калия или раствор иода в иодиде калия. При этом происходят следующие реакции:



Приготовление поглотительного раствора:

Из соли марганцовокислого калия готовят поглотительный раствор с концентрацией 4 г на 100 мл.

Подкисляют приготовленный раствор марганцовокислого калия серной кислотой. Смешивают 4 объема раствора марганцовокислого калия с 1 объемом раствора серной кислоты.

Концентрирование ртути

Из мерной колбы отбирают 15 см³ раствора или другую аликвотную часть и переносят в реакционный сосуд.

Устанавливают поток анализируемого газа через поглотительную склянку со скоростью 40 - 100 дм³/ч.

После пропускания необходимого количества анализируемого газа фиксируют его объем, температуру газа в газовом счетчике и барометрическое давление.

Поглотительную склянку отсоединяют от пробоотборной линии и раствор для дальнейшего определения ртути переносят в стаканчик автоматического дозатора, предварительно промыв его бидистиллированной водой и помещают его в одну из ячеек 1-40 карусели автодозатора.

Параллельно с концентрированием ртути в поглотительной склянке, готовят основной калибровочный раствор.

Из концентрированного раствора соли Hg²⁺ готовят раствор с концентрацией, заданной преподавателем. Приготовленный раствор переносят в одну из ячеек Std1-Std9 автодозатора. В ячейку Auto Mix Std помещают стаканчик с бидистиллированной водой.

Далее рассчитывают 3 стандарта, которые будут нужны для определения калибровочной зависимости, автодозатор автоматически их приготовит. Для этого, для

каждого стандарта рассчитывается, какое количество мкл основного калибровочного раствора и какое количество растворителя (воды) будет смешивать автодозатор.

После того, как приготовлены все растворы и рассчитаны концентрации,

- включают атомно-абсорбционный спектрометр, нажав зеленую кнопку в правой нижней части прибора,
- включают графитовую печь, переведя вверх рычаг питания справа на задней панели,
- запускают программное обеспечение, нажав на ярлык «GBC SavantAA» (рисунок 2).



Рисунок 2 – запуск программного обеспечения

В открывшейся программе, переходят в раздел «Method» и далее вкладку «Standards» (рисунок 3). Здесь в столбце «Conc.» вводят рассчитанные ранее концентрации 3-х стандартных растворов.

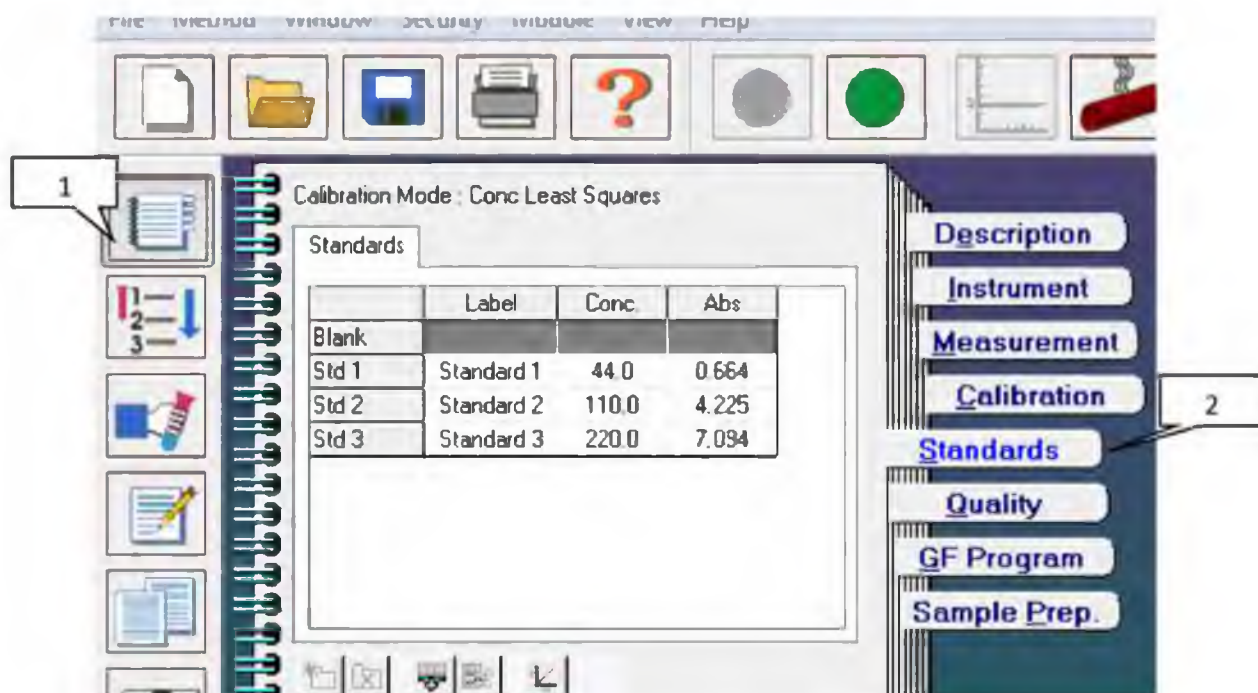


Рисунок 3 – задание концентраций калибровочных растворов

1 – вкладка «Method», 2 - вкладка «Standards»

Далее переходят на вкладку «Sample Prep.» (рисунок 4) для введения параметров приготовления калибровочных растворов автодозатором. Заполняют, вводный объем образца – 20 мкл (столбец Samp. Vol.), объем «пустой» (blank) пробы – 20 мкл, а также рассчитанные ранее объемы основного стандартного раствора (столбец Std. Vol.) и объемы растворителя (Diluent Vol.), которые автодозатор будет использовать для приготовления калибровочных растворов концентрации, указанной в столбце «Conc.». Здесь же указывается, в какой ячейке автодозатора находится основной стандартный раствор.

На вкладке «Samples» двойным щелчком в столбце «Position» указывается, в какой ячейке автодозатора находится проба (рисунок 5).

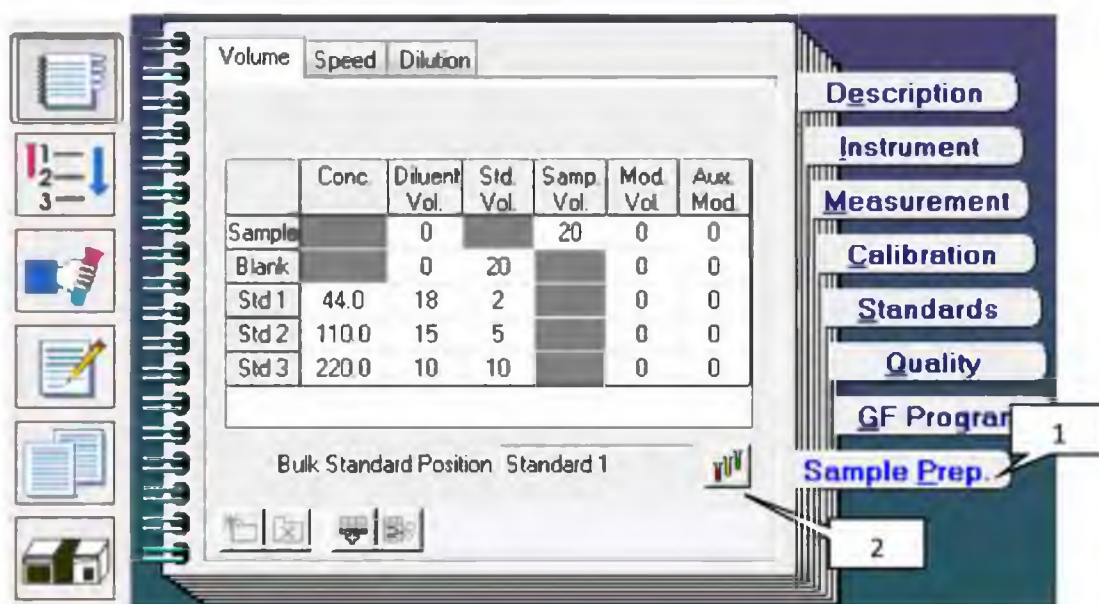


Рисунок 4 – задание параметров приготовления калибровочных растворов

1 – вкладка «Sample Prep.», 2 – выбор позиции основного стандартного раствора

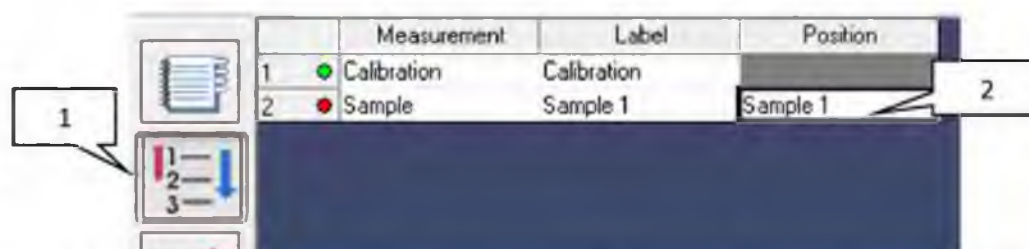


Рисунок 5 – задание параметров приготовления калибровочных растворов

1 – вкладка «Samples», 2 – выбор позиции пробы

Задав все начальные параметры, открывают вкладку «Results», в которой будут отражаться все основные результаты измерений (рисунок 6).

Далее открывают баллон с аргонном и выставляют давление на редукторе не менее 2 атм, затем запускают анализ, нажав кнопку «Start» (рисунок 6).

Во время измерения фиксируется значение пика и по градуировочной зависимости определяется концентрация ртути в аликвотной части абсорбционного раствора.

После окончания серии анализов, запускают процедуру очистки графитовой кюветы, нажав соответствующую кнопку (рисунок 6).

Далее выключают атомно-абсорбционный спектрометр, графитовую печь и закрывают баллон с аргонном.

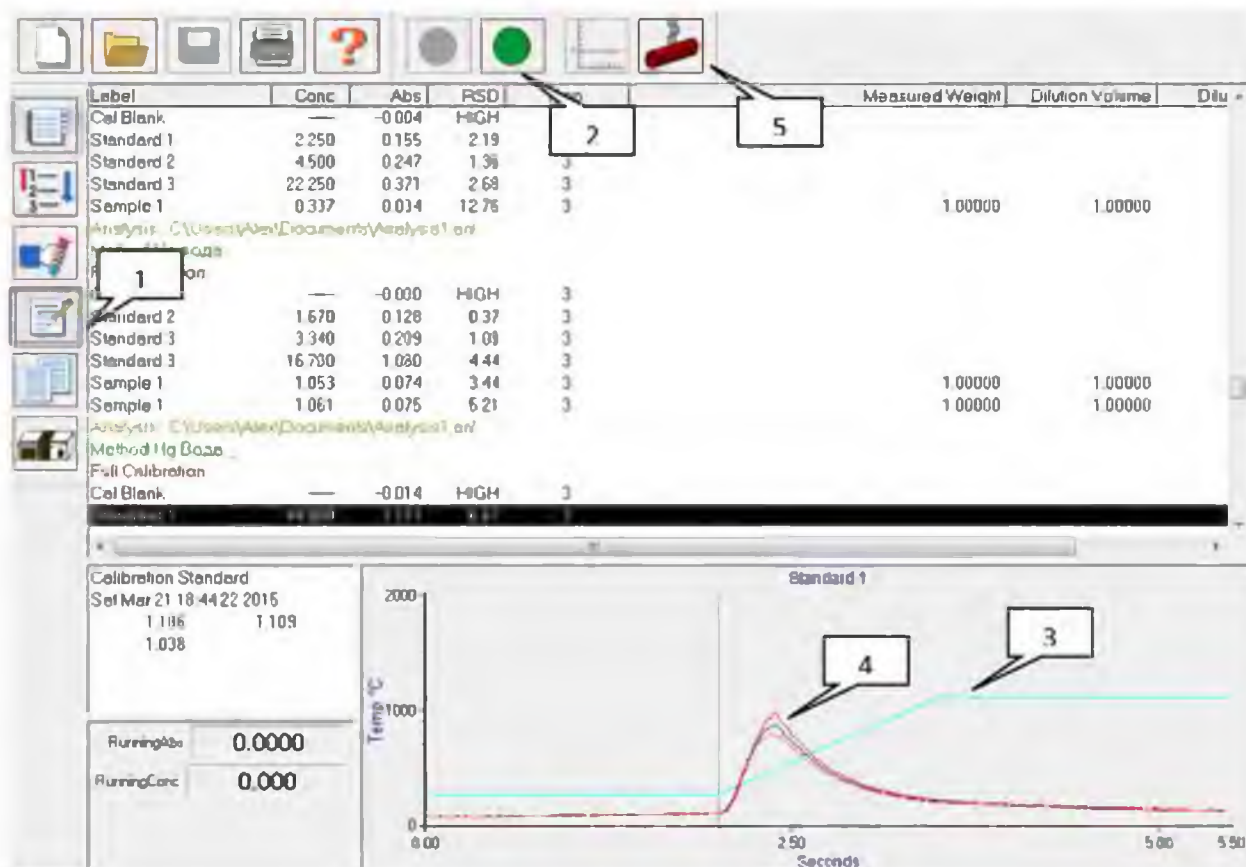


Рисунок 6 – окно результатов измерений

1 – вкладка «Results», 2 - кнопка Start, 3 – температурная программа, 4 – сигнал измеряемой абсорбции, 5 – кнопка очистки кюветы

Проведение расчетов

1. Строят калибровочный график зависимости концентрации ртути от площади пика калибровочных смесей, и наносят на него значения полученные для образца.

2. Вычисляют массу ртути m_{Hg} , выраженную в нанogramмах, собранную в пробоотборной склянке, используя Формулу (1):

$$m_{Hg} = k \cdot A \cdot \frac{V_1}{V_2}, \quad (1)$$

где A – интегрированный сигнал, выраженный в произвольных единицах на нанogramм, указанный атомно-абсорбционным спектрометром;

k – коэффициент отклика, полученный из калибровочной кривой;

V_1 – объем, выраженный в миллилитрах общего количества раствора образца;

V_2 – объем, выраженный в миллилитрах измеренного раствора образца.

3. Вычисляют объем отобранного газа, выраженный в литрах, V_G , при 273,15 К и 1013,25 гПа, используя Формулу (2):

$$V_G = \frac{(V_f - V_i) \times (p_a + p_G)}{p_N (T_N + t_G)}, \quad (2)$$

где V_f – показание конечного объема газового счетчика, выраженное в литрах;

V_i – первоначальное показание объема газового счетчика, выраженное в литрах;

p_a – давление окружающего воздуха, выраженное в гептапаскалях;

p_G – давление датчика газового счетчика, выраженное в гептапаскалях, (среднее для продолжительности отбора образцов);

t_G – температура газа внутри газового счетчика, выраженная в градусах Цельсия (среднее для продолжительности отбора образцов);

T_N – нормальная температура, равная 273,15 К;

p_N – нормальное давление, равное 1013,25 гПа.

4. Вычисляют содержание ртути β_{Hg} , выраженное в нанogramмах на литр (нг/л), и равное микрограммам на кубический метр (мкг/м³) при нормальных условиях, согласно Формуле (3):

$$\beta_{Hg} = \frac{m_{Hg}}{V_G}. \quad (3)$$

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Карпов А.Б., Козлов А.М., Жагфаров Ф.Г. Современные методы анализа газа и газоконденсата. – М.: Издательский центр, 2015. – 264 с
2. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. Москва: Техносфера, 2009. – 784 с.
3. Дробышев А.И. Основы атомного спектрального анализа. – СПб.: Изд-во С-Петербург. ун-та., 1997. — 200 с.
4. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. Пер. с англ - М.: Мир, 1976. - 358 с.