

碘量法测试在大牛地气田的应用与优化

魏永永

中国石油化工股份有限公司华北油气分公司采气一厂，陕西 榆林

收稿日期：2025年1月14日；录用日期：2025年2月19日；发布日期：2025年2月28日

摘 要

碘量法是测试天然气硫化氢含量的重要方法，测试过程会存在滴定速率的影响、吸收速率的影响、吸收临界的控制、井口吸收不充分，冬季受限大，流量计与吸收液结冰等问题，通过大量实验分析各种影响因素，对装置进行改进，使用气瓶代替井口吸收，在室内通风环境下进行测试，控制滴定速率与吸收速率、用乙酸铬代替乙酸锌作吸收剂。实验证明，改进后的方法消除了上述影响，使测试结果更加准确有效。

关键词

碘量法，乙酸锌，硫化氢

The Application and Optimization of the Iodine Quantity Test in Daniu Diqi Field

Yongyong Wei

North China Oil and Gas Branch Gas Production Plant 1, China Petrochemical Co., Ltd., Yulin Shaanxi

Received: Jan. 14th, 2025; accepted: Feb. 19th, 2025; published: Feb. 28th, 2025

Abstract

The iodine quantity method is an important method for testing the content of natural gas sulfide. The test process will have an impact on the titration rate, the impact of absorption rate, the control of the absorption of critical, the good absorption of the well is large, the winter is limited, the flow-meter and the absorption solution knot Ice and other issues, through a large number of experimental analysis of various influencing factors, improve the device, use gas cylinders instead of the well absorption, test in the indoor ventilation environment, control the fixed rate and absorption rate, and use chromium to replace zinc acetate as an absorbent. Experiments have shown that the improved method eliminates the above effects and makes the test results more accurate and effective.

Keywords

Iodine Quantity Method, Zinc Ethyl Acetate, Hydrogen Sulfide

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

硫化氢气体是剧毒危化品，低浓度就可致人死亡。随着开采力度的加强，大牛地气田下古含硫气井逐渐增多，占比高。截止目前，大部分含硫井采用络合铁集中脱硫工艺，部分零散井仍采用井口雾化除硫，干法撬装除硫。硫化氢测试准确性不仅关系着除硫药剂的加注量及运行参数，而且关系着施工人员的人身安全。目前常用硫化氢测试方法共有四种，亚甲基蓝法和醋酸铅反应速率法适用于低浓度硫化氢气体检测；非国标法硫化氢快速检测管法检出下限较大，测试结果误差大。碘量法因其指示剂灵敏，方法准确可靠，检测范围广(0~100%)、操作简单等优点被广泛使用[1]-[4]。目前碘量法测试还存在部分因素对结果影响较大，如取样方式、取样温度以及流速控制等方面，同时气田各个区块硫化氢相差极大，即使同一区块其硫化氢含量亦不同。选用碘量法较为适用，在实际测试过程中，对该方法进行了改进，使测试结果更加准确。

2. 实验部分

2.1. 原理

按照 GB/T 6150.4-2023 规定方法，碘量法的原理是用乙酸锌(过量)吸收样品中的硫化氢，生成硫化锌沉淀(ZnS)，用过量的碘溶液氧化硫化锌沉淀，多余的碘溶液用硫代硫酸钠标准溶液滴定。

2.2. 试剂与仪器

- 1) 药品：碘、碘化钾、可溶性淀粉，乙酸锌，乙醇、冰乙酸等。
- 2) 试剂：乙酸锌溶液(5 g/L)、碘储备溶液(50 g/L)、碘溶液(2.5 g/L)、淀粉指示液(5 g/L)。
- 3) 仪器：气体流量计、滴定管，孟氏洗瓶等。

2.3. 实验步骤

1) 取样

取样选用 316 钢瓶(经过充分置换)在井口连接管线取样，选用钢瓶的目的：测试时气样中所含液体不会影响实验吸收准确性，避免了冬季吸收溶液结冰的情况。

2) 吸收

量取 50 ml 乙酸锌溶液倒入孟氏洗瓶中，用管线连接验漏使其处于密闭状态，缓慢打开取样阀进行置换，排空管线中的空气，连接孟氏洗瓶，调整气体流量以一定的流速(100~400 ML/min)通过吸收瓶，待瓶中的吸收液变色停止(加入一定比例的乙酸铬)。关闭取样阀，记录流量计读数。吸收装置示意图见图 1。

3) 滴定

取下孟氏洗瓶，倒入锥形瓶中，用移液管添加碘溶液 10 ml，轻轻摇晃使其混合均匀，为防止碘的挥发，将配制好的 0.01 mol/L 的硫代硫酸钠溶液进行快速滴定，接近终点时，加入 1~2 滴淀粉指示剂，需

把握加入指示剂的时间(避免光线照射)。

3. 实验部分

3.1. 不同取样方式对结果的影响

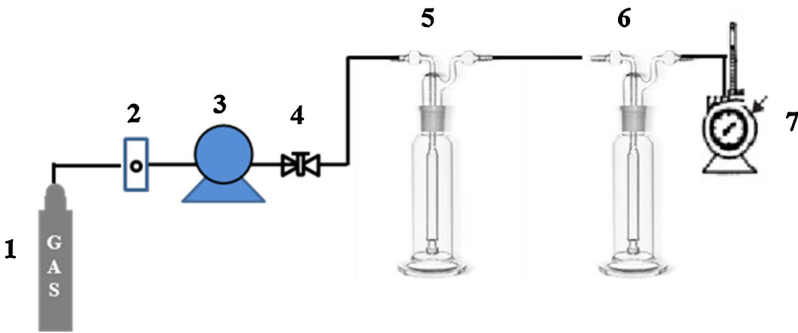
通过控制变量法对比井口吸收与钢瓶取样数据可以看出,钢瓶取样测试结果更接近真实硫化氢浓度。如表 1 所示,使用钢瓶取样后, D1-5x1/DKxx-FPxx/D1-5x2 硫化氢测试浓度明显更接近真实数据,而井口取样会导致所测结果偏大。同时使用钢瓶在井口取样时的注意事项:取样管线应尽可能短,节省置换时间;为保证样品的代表性,取样口位置应选择采气管线流动部位[5]。

Table 1. The effect of absorption of the well mouth and the sampling of the cylinder on the measurement results
表 1. 井口吸收与钢瓶取样对测定结果的影响

序号	取样地点	取样方式	吸收速率(ml/min)	真实硫化氢浓度(mg/m ³)	测定结果(mg/m ³)
1	D1-5x1	井口吸收	300	9500~8000	12280
2		钢瓶取样	300		8750
3	DKxx-FPxx	井口吸收	300	4000~3400	4530
4		钢瓶取样	300		3620
5	D1-5x2	井口吸收	300	4800~4300	5260
6		钢瓶取样	300		4546

3.2. 吸收装置的改进

目前普遍使用一个孟氏洗瓶作为硫化氢吸收反应器,存在吸收不完全、流速控制不当等问题,为解决这一问题,在孟氏洗瓶 1 后加装孟氏洗瓶 2,吸收装置图如图 1 所示。如果孟氏洗瓶 1 无明显沉淀出现,则说明流速合适,一个孟氏洗瓶就能作为天然气中的硫化氢吸收器,如果孟氏洗瓶 2 中吸收液产生硫化铬沉淀,说明流速不合适,不能完全吸收天然气中的硫化氢。通过实验证明,硫化氢浓度低于 100 mg/m³ 时,在 400 mL/min 流速下,一个孟氏洗瓶就能完全吸收天然气中的硫化氢[6]-[8]。



注: 1. 气瓶; 2. 控制阀; 3. 流量控制器; 4. 螺旋夹; 5. 孟氏洗瓶 1; 6. 孟氏洗瓶 2; 7. 流量计

Figure 1. Absorption device diagram
图 1. 吸收装置图

3.3. 吸收过程对检测结果的影响

首先吸收过程影响较大的是吸收所处的温度,温度过低,吸收效果明显下降,导致重复实验参考性

降低,从表2数据结果来看,温度每下降10℃,下降范围在20%~30%。为保证吸收液的温度,选用井口取样室内检测,保证了温度的恒定[9]-[11]。

Table 2. The effect of ambient temperature on the detection results

表 2. 环境温度对检测结果的影响

序号	取样地点	环境温度	测定结果
1	D1-5x3 井	18.8	3828
2		10.2	3510
3		5.2	3062

按照 GB/T 6150.4-2023 规定方法,硫化氢含量较低时,吸收产生沉淀的时间较长,为提升测试效率,可适当提高吸收流速,文献表明:流速对高含量气体影响较为明显,流速越低,反应越完全,对高含量气体测定越准确,而对低含量气体几乎无影响。通过图2中数据可以看出,在低浓度下流速对其影响可以忽略不计,只有当大于700 L/min时可影响10%,而在高浓度时,流速大于400 L/min时,检测的硫化氢浓度被影响20%~30%。因此,流速控制在100~400 ML/min对于低浓度与高浓度硫化氢气样测试基本无影响[11]。

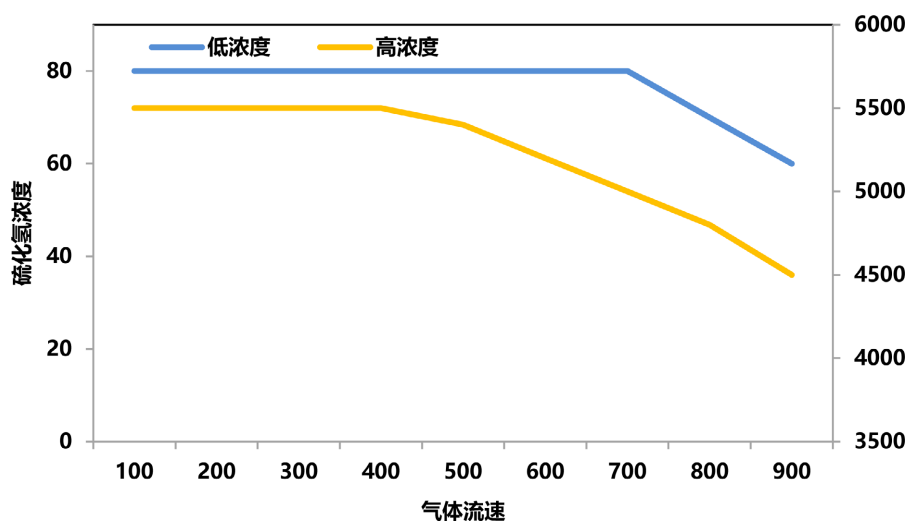


Figure 2. The effect of flow rate on hydrogen sulfide concentration

图 2. 流速对硫化氢浓度的影响

3.4. 吸收终点判断对结果的影响

乙酸锌与硫化氢生成的硫化锌沉淀是一种白色沉淀,刚出现沉淀时,并不明显,导致检测结果误差较大,一旦吸收过量,滴定过程则无法进行。为了更好地观察显色效果,在配制乙酸锌溶液时,加入一定比例的乙酸铬(8%~10%),可更好地判断达到终点的时间[12] [13],如图3所示。

4. 结论

本文采用控制变量法分析了碘量法中不同影响因素对硫化氢浓度测试结果准确性的影响以及改进方法,主要结论如下:(1) 钢瓶取样不仅解决了冬季吸收溶液易结冰的情况,也使实验的准确性得到保障,更接近真实数据;(2) 当硫化氢浓度低于100 mg/m³时,在400 mL/min流速下,一个孟氏洗瓶就能完全

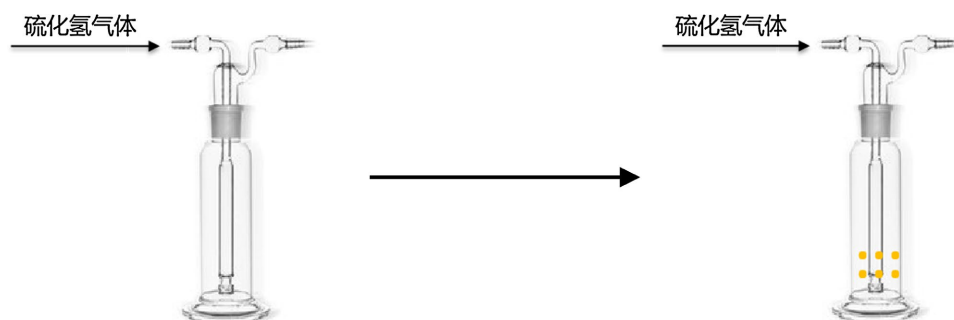


Figure 3. Color reaction diagram

图 3. 显色反应图

吸收天然气中的硫化氢；(3) 当气体吸收速率低于 400 mL/min 时，硫化氢浓度测试结果的高低基本不会受吸收速率的影响，当大于 400 mL/min 时，高浓度硫化氢气体受吸收速率影响大，低浓度较小；(4) 配入一定比例的乙酸铬(8%~10%)可以提前判断吸收终点，分析结果满足 GB/T 6150.4-2023 《天然气含硫化化合物的测定第 1 部分：用碘量法测定硫化氢含量》要求。

参考文献

- [1] 涂振权, 贾洪, 张晓云, 等. 碘量法测定天然气中硫化氢标准适应性研究[J]. 石油工业技术监督, 2024, 40(1): 26-33, 39.
- [2] 崔媛媛, 王晗, 瞿晓刚, 等. 碘量法标定硫化物的讨论[J]. 山西化工, 2024, 44(2): 95-97, 100.
- [3] 焦永涛, 秦文华. 工作场所空气中硫化氢的亚甲基蓝分光光度测定法[J]. 环境与健康杂志, 2024, 41(10): 922-924.
- [4] 吕雪颖. 紫外分光光度法测定工作场所空气中硫化氢[J]. 山西化工, 2023, 43(11): 58-59.
- [5] 涂振权, 罗鉴生, 等. GB/T11060.1-2023 天然气含硫化合物的测定第 1 部分：用碘量法测定硫化氢含量[S]. 北京：中国标准出版社, 2023.
- [6] 樊娜. 常用天然气硫化氢测定方法影响结果的因素分析[J]. 北方环境, 2011, 23(7): 209, 233.
- [7] 林敏. 碘量法测定天然气中硫化氢含量的不确定度评定[J]. 云南化工, 2016, 43(3): 42-44.
- [8] 王学平, 景肖, 赵军. 碘量法测定天然气中硫化氢含量的影响因素[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2012, 32(4): 42.
- [9] 董蓬勃, 李晓峰. 硫化氢现场监测技术的碘量法改进[J]. 石油天然气学报, 2007(3): 295-296.
- [10] 常亮, 冉照宽, 李文虎. 碘量法检测硫化氢在油田的应用与改进[J]. 油气田环境保护, 2022, 32(2): 45-48.
- [11] 姜琛, 王嘉彬, 林敏, 等. 提高碘量法测定天然气中硫化氢效率的方法[J]. 化学分析计量, 2017, 26(6): 82-85.
- [12] 王兴华, 田英, 倪丰平. 碘量法分析天然气中硫化氢含量的不确定度评定[C]//中国石油学会天然气专业委员会, 四川省石油学会. 2015 年全国天然气学术年会论文集. 克拉玛依: 中国石油新疆油田分公司实验检测研究院, 2015: 7.
- [13] 方新蓉, 魏莉. 天然气中硫化氢的测定方法及影响因素分析[J]. 天然气技术与经济, 2014, 8(3): 51-52, 79.