

Hydrogensulfid

v/Rolf Skatvedt, Trainor Automation AS

Hydrogensulfid tidligere kalt svovelvannstoff er en gass som har den kjemiske betegnelsen H_2S , er fargeløs, giftig, brennbar og lukter som råtne egg.

Smeltepunkt = - 82,9 °C

Kokepunkt = - 61,8 °C

Tetthet = 1,539 g/dm³



Metan og hydrogensulfid (H_2S) kjenner vi fra forråtnelsesprosesser hvor man får den kjente lukten av råtne egg (stillestående vann, lukkede brønner etc.).

Det er viktig å være klar over at H_2S er meget giftig. H_2S tilhører gruppen av de mest helsefarlige stoffene som vi har i industrien.

Nedenfor vises en tabell som forteller hvilken effekt hydrogensulfid (H_2S) konsentrasjonen har på et menneske. Begrepet ppm står for parts per million. Det vil eksempelvis si 1 cm³ per 1 million cm³, eller 1 milligram pr. kilo (0,001 g/kg). Dette tilsvarer eksempelvis en sukkerbit oppløst i 2700 liter vann. Vanlige H_2S multipliserings faktorer brukt av rørledningsselskaper som frakter naturgass er 1,4331 dersom det skal konverteres fra ppm til mg/m³, og 0,69778 dersom det skal konverteres fra mg/m³ til ppm.

Konsentrasjon	Effekt
0 - 1 ppm	Dvs. 1 titusendels prosent. Kan luktes; liten helsefare.
3 - 5 ppm	Påtakelig lukt.
5- ppm	Begynnende øyeirritasjon
20- ppm	Økende øyeirritasjon. Irritasjon av luftveier. Begynnende allmenn symptomer: trøtthet, hodepine, kvalme, svimmelhet, psykiske symptomer.
50- ppm	Alvorlig øyeskade. Økende generelle symptomer.
100- ppm	Svekket, etter hvert lammet luktesans. Gjentatte eksponeringer kan gi varige skader av hjernen.
200- ppm	Fare for lungeødem (vann i lungene). Kan bli livsfarlig.
300- ppm	Livsfare, lungeødem.
500- ppm	Først økt, så nedsatt pustefrekvens. Etter hvert lammelse av pusten, og død.
>1000 ppm	Øyeblikkelig besvimelse. Død etter kort tid på grunn av lammelse av pusten.

Det at H₂S kan luktes må aldri bli brukt som deteksjon på om gassen er tilstede eller ikke. Et permanent system for deteksjon av H₂S er det eneste som kan beskytte mot tap av menneske liv der det kan forekomme gass med H₂S innhold over 1 ppm.

Hydrogensulfid er løselig i vann og reagerer surt. Saltene kalles sulfider. H₂S forekommer naturlig i olje og gass reservoar. Gass som produseres fra reservoar med høyt H₂S innhold krever behandling for å unngå korrosjon problemer.

Når det gjelder råolje som utvinnes fra Nordsjøen så har den relativt lite innhold av hydrogensulfid og andre svovelkomponenter, hvilket gjør den attraktiv og følgelig kan en god pris oppnås.

Det fremstilles mange millioner tonn elementært svovel årlig fra naturgass, og tallet vil øke i årene fremover, både fordi det vil bli utvunnet mer naturgass og fordi det stadig vil bli stilt skjerpede krav for å hindre forurensninger i atmosfæren og naturen ved forbrenning av naturgass og oljeprodukter.

Svovel komponenter som hydrogensulfid hører til blant de sporelementer som er uønsket i mange kjemiske og prosesstekniske sammenhenger. Dette skyldes først og fremst at mange svovelforbindelser gir en sterk økning i korrosjon.

For å kunne kontrollere nivået til slike svovelforbindelser har det vært vanlig å måle konsentrasjonen av disse i prosessen på forskjellig måte. Problemene rundt disse målinger har vært at konsentrasjonene ofte ligger i området under 1 ppm (ppb området) og vanlige manuelle metoder har vist seg å være lite brukbare. For det første kreves det store prøvemengder for å kunne måle så lave verdier, og for det andre måler de nesten uten unntak totalinnholdet av svovel, og de individuelle svovelforbindelser ble ikke detektert.

Svovelmålinger er i tillegg ofte utført meget sporadisk og bare i sjelden grad i forbindelse med faste rutiner. Kravet til hurtige, følsomme og spesifikke H₂S prosess analysatorer har vært vanskelig å etterkomme, men det er i dag en del lovende produkter på markedet.

Råolje inneholder i alminnelighet 0,1 - 2,2 % svovel, men svovelinholdet kan også være betydelig høyere, helt opp til 10 % i råolje fra den Persiske bukta. Problemer med svovelforbindelser er et økende problem i oppstrøms olje og gass industri av grunner som: stadig mer bruk av vanninjeksjon i reservoaret, og også generelt sett større brønn aktivitet. Det er derfor blitt nødvendig med utstyr som kontinuerlig kan overvåke slike forbindelser.

Drivkraften med hensyn på å måle og detektere hydrogen sulfid, H₂S i forbindelse med produksjon og distribusjon av naturgass kan i deles i 2 hovedkategorier. Den første kategorien er knyttet til hvordan beskytte personell mot skader og/eller død, og således er det innført maksimale grenser for H₂S konsentrasjon i gass som transporteres i rørledninger, normalt 4 ppm volum konsentrasjon, en konsentrasjon som er luktbar for mennesker uten skadevirkninger.

Den andre kategorien er knyttet til det å beskytte selve rørene som gassen strømmer i mot skjørhet og brudd, ref at H₂S som kommer i kontakt med metall danner metall sulfid pluss hydrogen gass. Hydrogen gassen som dannes vil kunne migrere inn i rørets metall struktur og gjør røret skjørt over tid, inntil det eventuelt får et brudd og derav påfølgende gass lekkasje. Gasslekkasje til atmosfære vil sammen med en gnist kunne føre til eksplosjon. Antennelses

grenser for H₂S er mellom 4,3 % (43000 ppm) og 46 % (46000 ppm), med andre ord langt over grensene for personell beskyttelse, nominelt 10 ppm, og gass rørledning transport 4 ppm. Siden H₂S er tyngre enn luft vil en lekkasje akkumuleres langs bakken ved en eventuell lekkasje til atmosfære. En person som utsettes for H₂S eksponering vil svært ofte falle til bakken hvor H₂S konsentrasjon er enda høyere, og en rask forverring av situasjon vil så skje. Skadevirkningene som H₂S påfører mennesker er knyttet til både konsentrasjon og eksponeringstid.

Forskjellige organisasjoner, slik som ASTM, UOP og GPA, for å nevne noen, publiserer test metoder for måling av H₂S, andre komponenter og egenskaper. Publiserte test metoder gir mulighet for å standardisere test prosedyrer slik at resultater fra et sted er sammenliknbart med resultater fra andre steder.

På markedet i dag finnes det et antall forskjellige leverandører av kontinuerlige H₂S gass prosess analysatorer basert på forskjellige måleteknikker, alle med sine fordeler og ulemper.

Eksempler på forskjellige måleteknikker som benyttes alene eller i kombinasjon er:

- Gasskromatografi
- Flamme fotometrisk detektor
- Farging av blyacetat papir
- Pulset UV (ultrafiolett) fluoriserende teknikk
- Svovel kjemoluminesens
- Justerbar diode laser absorpsjon spektroskop
- Fotometri
- Titrering
- Absorpsjon og ledningsevne måling
- Halvleder teknologi
- Fotoionisering
- Absorpsjon av rønnen stråler
- Nøytron- eksitert gamma stråle - absorpsjon

Felles for dem alle er imidlertid at de må kalibreres / verifiseres mot kjente referanse standarder for å oppnå god nøyaktighet og/eller trygghet for at de måler riktig.

Generelt tilføres analysatoren en ”span” gass med kjent H₂S konsentrasjon og analysatorens målte verdi sammenliknes med den verdien som står oppført på sertifikatet til gitt kalibreringsgass.

Dersom kalibreringen viser avvik større enn forventet vil analysatoren måtte justeres og ny kalibrering foretas. Noen H₂S analysatorer har en ulinear sammenheng mellom målt størrelse og respons, hvilket gjør at de også bør verifiseres på ca midtre del av skalaen.

Med hensyn på standarder finnes det på samme måte som måleprinsipp forskjellige løsninger, men den vanligste er vel kanskje kalibreringsgass på flaske. Mange gass leverandører kan tilby trykksatte gass flasker med H₂S eller total svovel i henhold til spesifisert konsentrasjon. Det er imidlertid viktig å være klar over at disse standardene har en tidsvarighet, normalt maks 6 måneder for H₂S konsentrasjoner lavere enn 10 ppm og et år for konsentrasjoner høyere enn 10 ppm. Det er viktig å følge leverandørens anbefalinger med hensyn på skifte og ikke minst lagring og bruk. H₂S standarder som koples direkte til analysatoren bør benytte

nitrogen som bæregass, og ikke metan eller andre hydrokarbongasser. H₂S i nitrogen er normalt mest stabil som funksjon av at den er lettest å få ren og tørr. Det er sporstoffer / urenheter i bæregassen som bidrar til størst forringelse av kalibreringsgassen over tid. Det å blande flere forskjellige svovel komponenter er ikke å anbefale da de har en tendens til å reagere med hverandre,

Kalibreringssystemet på samme måte som prøvehåndteringssystemet bør være bygd opp av dertil egnede materialer / komponenter, dvs rustfri stålrør / komponenter behandlet innvendig med teflon eller annet som ikke absorberer H₂S for å unngå ustabilitet.

Prøvehåndteringssystemet har til hensikt å levere til H₂S analysatoren en gass som er representativ for det som går i gassrørledningen men tilpasset de krav som analysatoren setter for å fungere, ref trykk, temperatur, strømningsrate, tørrhet, renhet, osv.

Det er imidlertid på grunn av svovel komponenters reaktive evner viktig å være klar over at det må gjøres spesielle betraktninger når et prøvebehandlingssystem for svovel komponent målinger, som eksempelvis H₂S skal gjøres.

Gass prøven vil typisk hentes fra rørledningen ved hjelp av en målesonde med trykk regulator. Sonden vil typisk trekkes fra 1/3 til 1/2 diameter inn i røret fra rørveggen slik at forurensninger som følger rørveggen ikke trekkes inn. Trykk regulatoren vil redusere trykket til gassprøven ned til 0,5 til 4 barG. Det å gjøre trykk reduksjon så nærme prøvepunktet som mulig er ønskelig av minimum 2 årsaker: 1), Trykk reduksjon nær prøvepunkt er ønskelig som funksjon av at gassen som strømmer i rørledningen har stor varmekapasitet og derav kan hindre gass kondensering som funksjon av Joules-Thompson effekt, og 2) lavt trykk i transport ledning fra prøvepunkt til analysator vil redusere transport tiden merkbart, ref volumet som frigis dersom gass med høyt trykk reduseres til atmosfære trykk.

Gassprøven som transporteres til analysatoren bør tørkes ved at den kjøres gjennom en koalisator (innretning eller apparat hvor dråper løper sammen og danner større dråper som lettere lar seg utskille fra fluidet de foreligger i) eller et membran filter med automatisk regenereringsmuligheter.

Som med kalibreringssystemer er det viktig at alle ”våte” deler i prøvebehandlingssystemet består av deler som ikke absorberer svovel komponenter, eksempelvis H₂S.

På grunn av de reaktive egenskapene til svovel komponenter kan det være vanskelig å oppnå nøyaktige og stabile H₂S eller total svovel målinger i naturgass. Verifikasjon eller kalibrering av disse målingene kan være like vanskelig, men det er viktig med referanse, uten det er man i alle fall hjelpsløs med hensyn på tolkning av måleresultatene. Sørg for at kalibreringsstandarden er gyldig da det er den eneste mulighet vi har for å bestemme om måleresultatet er innenfor akseptable spesifikasjoner.

Det er ellers særdeles viktig at prøvebehandlingssystemet som bringer prøven fra prøvepunkt til analysator ikke inneholder forurensningsstoffer som vann, glykol, aminer og kondensert hydrokarbon væske. Hold transport linjene så direkte og korte som mulig mellom prøvepunkt og analysator, unngå kondensfeller / vannlåser og kalde punkter. Dersom væske utfelles i transport systemet vil H₂S mest sannsynlig absorberes av væsken og analysatoren vil rapportere for lav konsentrasjon. En væske lomme vil også kunne føre til ustabile avlesninger som funksjon av svingninger i trykk og temperatur. Riktig valg av prøvepunkt vil også kunne være med på å eliminere forurensende stoffer i prøvebehandlingssystemet. Det å plassere

prøvepunktet litt vekk fra selve prosessen vil føre til lenger transport tid, men kan gjerne bedre oppførelsen til analysatoren.

Mange feil kan oppstå på veien fra prøvepunkt til måleresultat presenteres av analysator, og for å sikre trygghet for at hele kjeden av elementer oppfører seg korrekt bør man fra tid til annen gjøre en kalibrering som innbefatter hele kjeden, dvs. tilføre kalibreringsgass (med bakgrunnsgass så lik som mulig den vi finner i rørledningen) i prøvetakingspunktet. Kalibreringsblandingen som ankommer analysatoren vil på denne måten bli utsatt for de samme betingelser som normale prøver fra rørledningen. En ustabil analysator respons under disse betingelsene kan tyde på at det er forurensninger i prøvebehandlingssystemet og/eller analysator.

Ved enkelte tidspunkt kan det være nødvendig eller ønskelig å verifisere måleverdiene som analysatoren angir. En måte å gjøre dette på er å ta en prøve å sende den til et akkreditert eller anerkjent laboratorium. Prøven som skal sendes til laboratorium for analyse bør tas i samme punkt som benyttes av online analysatoren. Prøvesylinderen som benyttes i forbindelse med manuell prøve og skal bringes til laboratorium for analyse må velges med omtanke, ref svovel komponenters reaktive evner. Teflon belagte eller enda bedre mikrotynt belegg med silika / glass på innerveggene til sylinder, rør og andre komponenter er å foretrekke.

Tradisjonelle metoder brukt for laboratorium målinger av hydrogen sulfid og totale svovel analyser på prosent eller spor nivå (ppb til ppm) i petroleumsprodukter er generelt sett beheftet med tid krevende prosedyrer gitt av eksempelvis ASTM (American Society for Testing and Materials), se www.astm.org

Konklusjon

Bestemmelse av hydrogen sulfid (H₂S) og/eller total svovel innhold i naturgass som transporteres i røreledninger er nødvendig for å;

- sikre befolkningen mot skader som funksjon av lekkasjer
- redusere korrosjon i rørledning og tilhørende utstyr
- møte spesifikasjoner i kontrakter / avtaler
- redusere lukt

Det er mange forskjellige metoder som kan benyttes til å måle svovel stoffer i naturgass som transporteres i rørledninger, alle med sine fordeler og ulemper. Kalibrering og prøvebehandlingssystem er en integrert del av system for måling av svovel sporstoffer som H₂S. Konstruksjon av denne type systemer krever ekstra omtanke med hensyn på valg av ”våte” materialer, ref at svovel komponenter er svært reaktive ovenfor andre stoffer.