



用气相色谱法测量煤气含苯量的方法探讨

气相色谱不仅能够方便地检测出煤气组分和煤气含苯,而且还可以准确地检测出贫富油含苯和煤气含苯,本文主要对煤气含苯的测定方法进行探讨。

豫港焦化公司对煤气含苯量的测定原来采用活性炭吸附法,2006年后采用干冰冷冻法。这两种方法通气量大,测定时间长,不能及时指导生产,且苯系物中低沸点物质的毒性大,对人体有一定伤害。选用气相色谱法测量煤气含苯量,首先选择一定的分析条件,使煤气中苯、甲苯能与其他组分分离良好,煤气通过六通阀直接进气,用保留时间定性,用外标法乘以校正系数 K 直接定量。经多次分析表明,该方法操作简便,结果准确,整个分析时间缩短到 20min,对于及时指导生产有重要意义。

1 试验方法及结果

1.1 仪器与试剂

北京东西分析仪器有限公司生产的 GC4000A 型色谱仪, FID 检测器, $\Phi 4\text{mm} \times 3\text{m}$ 的不锈钢填充柱 (10 %阿匹松 L)。数据处理系统是 A5000 数据处理工作站。气源为氮气、氢气、空气发生器。进样装置为六通阀。纯苯纯度不低于 99.9%。

1.2 色谱分析条件

柱温: 100°C , 汽化温度: 150°C , 检测器温度: 150°C , 进样量: 1mL, 空气压力: 0.2MPa, 氢气压力: 0.2MPa, 氮气压力: 0.3 MPa。

1.3 标样的制备

(1) 塔后气体标样的制备。取两支 100mL 注射器,吸入 100mL 不含苯的空气,顶端用橡皮帽堵死。分别用 1 μL 的微量注射器取纯苯 0.25 μL ,穿过橡胶帽注入两个 100mL 的注射器中(将纯苯注入到注射器内预先放入的铁片上),然后震荡、摇匀,静置几分钟,使苯完全挥发均匀,然后通过 1mL 的六通阀注入色谱仪中,两个标样的峰高重复性应小于 4%,取平均值 H1。该标样的含苯量计算公式如下:

$$C = (V_{\text{苯}} \times \rho_{\text{苯}}) / V_{\text{空气}} = (0.25 \times 10^{-3} \times 0.88) / (100 \times 10^{-6}) = 2.2\text{g/m}^3$$

(2) 塔前气体标样的制备。方法同上,取 3 μL 纯苯溶于 100mL 空气中,即为塔前气体标样。此标样相当于空气中含苯 26.4g/m^3 。

(3) 上述是自制标样的方法,也可以购进与塔前、塔后含苯浓度相近的标准气体做参照。图 1 是塔后苯标准气体的两个峰值,其峰高重复性为 2.0%。



1.4 样品分析

将煤气取样口放散 5 ~ 10min , 以保证正压取样, 并用煤气多次冲洗 100mL 针筒, 将其中空气置换干净, 然后取 100 ~ 150mL 气体, 静置到室温后, 在同一条件下分两次注入色谱柱中, 两次进样苯峰高重复性应小于 4% , 否则, 试样作废, 取峰高平均值 H_2 。图 2 是塔后煤气样品的平行样峰高, 其重复性为 1.98% 。

1.5 结果计算

$$\text{煤气含苯量} = H_2 / H_1 \times C \times K \quad \text{g/m}^3$$

式中的 H_2 为煤气中的苯峰高; H_1 为标样苯峰高; C 为标样浓度; K 为经验系数 = 100 / 粗苯中的苯含量。

粗苯中的苯含量随焦化工艺的调整及气温变化而不同, 可在一定条件下, 通过蒸馏或色谱分离法检测得出。根据经验, 一般粗苯中的苯含量在 60% ~ 80% 。

1.6 准确度试验

将色谱法与干冰冷冻法进行对比试验, 结果见表 1 。由表 1 可知, 两种方法的再现性小于 4%, 表明色谱法的准确度能够满足要求。

表 1 两种分析方法的结果对比 (g/m^3)

样品名称	色谱法	冷冻法	绝对误差
0506 塔前	27.19	27.62	0.43
0509 塔前	27.20	27.44	0.24
0512 塔前	28.92	28.54	0.38
0506 塔后	3.24	3.16	0.08
0509 塔后	3.89	4.04	0.15
0512 塔后	4.08	3.92	0.16

表 2 精密度测定结果 (g/m^3)

样品名称	1 号	2 号	3 号	4 号	5 号	平均值	重复性
0513 塔前	27.70	28.12	27.44	27.66	28.21	27.83	2.7%
0513 塔后	3.64	4.02	3.77	3.62	3.15	3.64	2.4%

1.7 精密度测定



用 10 个 100mL 的注射器分别取塔前、塔后气样各 5 个,在室温下静置 3 ~ 5min 后,按照上述方法,在相同的试验条件下测定煤气中粗苯的含量。测定结果见表 2,其重复性小于 3%,由此可见,色谱法的精密度高,能够满足指导生产的需要。

2 注意事项

- (1) 气体标样应在测定前配制,且温度应保持在室温下,当室外气温低时,应置于 50℃ 左右的烘箱中加热 10min 以上,使其挥发均匀。
- (2) 制备标准气体时,所用空气要求不含苯,可加活性炭管过滤空气。
- (3) 测定样品及标样时,仪器条件和样品温度应一致,进气时要缓慢匀速。
- (4) 取气样时不能使用橡胶气袋,橡胶气袋易吸收煤气中的苯等有机物,致使结果偏低。

3 结论

本文采用色谱法测定煤气含苯方法简便、操作快捷、成本较低,测定结果与冷冻法基本一致,重复性好、精密度高,能够满足焦化厂生产控制的需要。