

## ОСОБЕННОСТИ КОНТРОЛЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПРИМЕСЕЙ ПРИРОДНОГО ГАЗА

*Ахмерова А.Х.<sup>1</sup>, Богомолова А.Н.<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Оренбургский государственный университет», Оренбург, Россия (460018, г. Оренбург, пр. Победы 13), e-mail: Axmerova\_85@mail.ru; asya04.97@gmail.com*

Статья посвящена проблеме контроля серосодержащих примесей в природном газе при его хранении в подземных хранилищах. Затронута проблема качественного и количественного анализа природного газа в ОАО «Газпром». Отмечено, что, несмотря на разнообразие физико-химических методов, хроматографический анализ обладает значительными преимуществами. Представлены результаты анализа методов определения сероводорода и меркаптановой серы в газе горючем природном, регламентируемые ГОСТ 22387.2. Приведена сравнительная характеристика хроматографов, применяемых в структурных подразделениях ОАО «Газпром». Отмечены особенности хроматографического анализа, связанные с типами хроматографов.

**Ключевые слова:** природный газ, серосодержащие примеси, сероводород, меркаптановая сера, методы контроля, хроматографический анализ, точность, достоверность.

## FEATURES OF CONTROL OF SURFACE-CONTAINING IMPURITIES OF NATURAL GAS

*Akhmerova A.X.<sup>1</sup>, Bogomolova A.N.<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Federal State Budget Educational Establishment of Higher Education «Orenburg State University» Department of Metrology, Standardization and Certification, Orenburg, Russia, e-mail: Axmerova\_85@mail.ru; asya04.97@gmail.com*

The article is devoted to the problem of monitoring sulfur-containing impurities in natural gas during its storage in underground storage facilities. The problem of the qualitative and quantitative analysis of natural gas at OAO Gazprom is touched upon. It is noted that, despite the variety of physicochemical methods, chromatographic analysis has significant advantages. The results of the analysis of methods for the determination of hydrogen sulfide and mercaptan sulfur in natural combustible gas are presented, regulated by GOST 22387.2. The comparative characteristics of chromatographs used in the structural divisions of Gazprom are presented. The features of chromatographic analysis associated with the types of chromatographs are noted.

**Key words:** natural gas, sulfur-containing impurities, hydrogen sulfide, mercaptan sulfur, control methods, chromatographic analysis, accuracy, reliability.

Известно [1], что основной проблемой качественного и количественного анализа природного газа являются широкие пределы определяемых концентраций компонентов, различные сочетания отношений компонентов газа, невозможность определения всех компонентов за один анализ (из-за наличия постоянных и углеводородных газов, сернистых соединений, воды, привнесенных в результате обработки газов примесей – метанола, гликолей, аминов и др.). Этот факт делает актуальным разработку метрологического обеспечения при измерении концентраций серосодержащих соединений в природном газе в структурных подразделениях ООО «Газпром ПХГ».

В литературе приведена критика стандартов, регламентирующих методы определения серосодержащих компонентов в природных газах. Справедливо отмечено [1], что все

методы «оптимизированы для газов с низким содержанием сернистых веществ». Речь идет о межгосударственном стандарте ГОСТ 22387.2-2014, предусматривающим методы определения сероводорода и меркаптановой серы (таблица 1).

Таблица 1 – Анализ методов определения сероводорода и меркаптановой серы в газе горючем природном (ГГП), регламентируемых ГОСТ 22387.2

Метод	Сущность метода	Определяемые концентрации, г/м <sup>3</sup>	
		сероводород	меркаптановая сера
Фотоколориметрический	1) <b>Поглощение сероводорода</b> из испытуемого газа подкисленным раствором уксуснокислого цинка; 2) Фотоколориметрическое (или спектрофотометрическое) определение метиленового синего при взаимодействии сульфида цинка с N, N-диметил-п-фенилендиамином в присутствии хлорида железа (III). 1) <b>Поглощение меркаптанов</b> щелочным раствором хлористого кадмия из предварительно очищенного от сероводорода испытуемого газа.	по ГОСТ 22387.2-97	
		<b>от 0,0001 до 0,05</b>	<b>от 0,0002 до 0,25</b>
		по ГОСТ 22387.2-2014	
Потенциометрический	1) <b>Поглощение сероводорода и меркаптанов</b> раствором гидроокиси калия; 2) Потенциометрическое титрование поглотительного раствора раствором азотнокислого серебра в присутствии аммиака.	по ГОСТ 22387.2-97	
		<b>от 0,001 до 0,50</b>	
		по ГОСТ 22387.2-2014	
Йодометрический	1) <b>Поглощение сероводорода</b> из газов подкисленными растворами хлористого кадмия; 2) Йодометрическое титрование образовавшегося сульфида кадмия. 1) <b>Поглощение меркаптанов</b> щелочным раствором хлористого кадмия; 2) Йодометрическое титрование образовавшегося меркаптана.	по ГОСТ 22387.2-97	
		<b>от 0,010 до 1,000</b>	
		по ГОСТ 22387.2-2014	
Хроматографический	1) Разделение компонентов пробы газа природного на хроматографической колонке; 2) Регистрация выходящих из колонки соединений селективным по отношению к сере детектором и расчете результатов определения методом абсолютной градуировки.	по СТО Газпром 5.12-2008	
		<b>от 0,10 до 50,00</b>	<b>от 0,10 до 50,00</b>

Известно, что для сероводорода максимальная разовая ПДК в воздухе рабочей зоны составляет **10 мг/м<sup>3</sup> (0,01 г/м<sup>3</sup>)**, максимальная разовая ПДК сероводорода в смеси с

алифатическими предельными углеводородами  $C_1 - C_5$  в воздухе рабочей зоны составляет  $3 \text{ мг/м}^3$  ( $0,003 \text{ мг/м}^3$ ). Как следует из таблицы 1, эти методы позволяют определять концентрации сернистых компонентов на уровне не более  $1 \text{ г/м}^3$  – для меркаптановой серы и не более  $150 \text{ г/м}^3$  – для сероводорода. Указанные диапазоны измерений позволяют определять допустимые безопасные концентрации этих токсичных веществ в природном газе, предназначенном для коммунально-бытового применения.

Не подлежит сомнению, что точность и достоверность результатов анализа состава природного газа в большой степени определяется системой пробоподготовки и дозирования анализируемого газа. Это обусловлено влиянием на нее изменения температуры окружающей среды, атмосферного давления, давления в магистрали с анализируемым газом, а также диапазона и скорости изменения концентраций компонентов анализируемого природного газа.

В настоящее время измерительное оборудование для анализа природного газа весьма разнообразно. Фирмы предлагают различные лабораторные измерительные комплексы: Agilent, Dani, Perkin Elmer, Shimadzu, НПФ «Мета-хром», ЗАО «Хроматэк» и др.. Промышленные хроматографы для потоковых анализов во взрывозащищенном исполнении выпускаются НТФ «Бакс» (PGC 90.50 Dani), НПФ «Мета-хром» (Петрохром-4000), ЗАО «Хроматэк» (Кристалл-7000), СПО «Аналитприбор» (Хромат-900), Interlab Inc. (Стрим II).

Наиболее часто используемых при анализе серосодержащих соединений типы детекторов: пламенно-фотометрический детектор (ПФД); пульсирующий пламенно-фотометрический детектор (ППФД); фотоионизационный детектор (ФИД), детектор теплопроводности (ДТП) и электрохимический (ЭХД).

Американский стандарт ASTM-D-1945, регламентирующий хроматографический анализ природного газа, определяет сероводород в числе сопутствующих компонентов (от 0,3 до 30 %). Однако его назначение направлено на контроль газа без сероводорода, а сероводород рассматривается как мешающая примесь. Поэтому в ASTM-D-1945 большое внимание при пробоподготовке уделено методам очистки от него анализируемого газа [2].

Американский стандарт ASTM D 5504 регламентирует определение сернистых компонентов, однако он предназначен для определения очень незначительных концентраций – от  $0,01$  до  $1000 \text{ мг/м}^3$ , поэтому в качестве основного средства измерений применяется газовый хроматограф с хемилюминесцентным детектором [2]. Этот хроматограф, к тому же, должен быть оснащен ещё пламенно-ионизационным детектором или должна быть предусмотрена печь для сжигания сернистых соединений. Кроме того, в этом методе используется очень мощная колонка с целью разделить большое количество

сложных сернистых компонентов, встречающихся в газах переработки сточных вод. Таким образом, этот метод оказывается чрезмерно сложным и дорогостоящим в реализации.

Результаты сравнительного анализа метрологических возможностей хроматографического газоанализатора PGC 90.50 (имеется в наличии в службе «Автоматизации, метрологического обеспечения и связи» Совхозного газоконденсатного месторождения ООО «Газпром ПХГ») и газового хроматографа МАГ (имеется в наличии в ООО «Газпром ПХГ») приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Сравнительная характеристика хроматографов, применяемых в ОАО «Газпром»

Тип хроматографа	Диапазон измерений, г/см <sup>3</sup>		Показатель точности, %	Детектор
	сероводород	меркаптановая сера		
1 Газоанализатор PGC 90.50 № по гос. реестру 14604-10	0,1 до 50,00		0,05	ДТП – теплопроводности; ЭХД – электрохимический
2 Газовый хроматограф МАГ № по гос. реестру 17794-98	1,0 до 50,00		0,05	ДТП – теплопроводности

Из характеристик, представленных в таблице 2 можно сделать вывод, что хроматограф типа PGC 90.50 имеет более широкий диапазон измерений. Оба хроматографа оснащены однотипными насадочными колонками, что позволяет рекомендовать службе АМОиС дооснастить хроматограф PGC 90.50 насадочными колонками и использовать в практике контроля концентраций серосоединений. Сравнение преимуществ и недостатков хроматографов приведено в таблице 3.

Таблица 3 – Преимущества и недостатки хроматографов, применяемых в метрологической практике

Преимущества:	Недостатки:
1 Возможность идентификации и количественного определения индивидуальных компонентов сложных примесей	1 Ограничение применение парообразных проб
2 Высокая чувствительность анализа	2 Вещества должны иметь точку кипения ниже 350 °С
3 Быстрота разделения компонентов;	3 Для идентификации пиков часто необходимы сложные методы, например, масс-спектрометрия
4 Автоматическая запись результатов;	4 Нередко необходима интенсивная пробоподготовка
5 Возможность изучения различных свойств веществ и физико-химических взаимодействий в газах, жидкостях и на поверхности тел.	

Таким образом, хроматографы обладают рядом преимуществ. А при сравнении с йодометрическим методом, который используется в «Совхозном УПХГ», можно рекомендовать хроматографический метод.

Хроматограф по своим характеристикам имеет более значимые метрологические и технические преимущества. Поэтому для определения серосодержащих примесей природного газа может быть рекомендован хроматографический метод как более точный.

*Работа выполнена под руководством заведующего кафедрой метрологии, стандартизации и сертификации Оренбургского государственного университета – академика РАН, д.т.н., доцента Третьяк Л.Н.*

### **Список литературы**

1. Астахов, А. Анализ физико-химических свойств природного газа / А. Астахов // Аналитика. 2013. – 1 (8) – С. 40-45.
2. Артемьев, Б.Г. Метрология и метрологическое обеспечение / Б.Г. Артемьев – М.: ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 2010. – 568 с.
3. ГОСТ 22387.2-2014. Газы горючие природные. Методы определения сероводорода и меркаптановой серы. – Введ. 01-07-2013. – Москва: Стандартинформ, 2015- 44 с.
4. СТО Газпром 5.12-2008 Газ горючий природный. Методика определения серосодержащих соединений хроматографическим методом. [Электронный ресурс]: – Режим доступа: <http://www.gazprom.ru>. – 15.12.2019.