

# Современные проблемы определения массовой концентрации общей серы в природном газе

**Т.В. Максимова,  
ООО «Газпром ВНИИГАЗ»**

# Что есть общая сера?

Под общей серой понимается сера, входящая в состав всех серосодержащих компонентов природного газа. К таковым относятся  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$ , меркаптаны  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , органические сульфиды и дисульфиды, тиофен и его производные, тетрагидротиофен.

# Допустимое содержание общей серы природном газе в разных странах

Страна	Нормативный документ	Содержание общей серы, мг/м <sup>3</sup>
Российская Федерация	СТО Газпром 089-2010	30
Германия	Свод правил DVGW G 260	6 (одорированный газ - 8)
Страны Европейского союза	EN16726-2016 Gas infrastructure – Quality of gas – Group H	20 (одорированный газ - 30)
Китай	GB 17820-2018	20
Канада и США	General Terms and Conditions of the Transportation Agreement	Min 5,5 max 115

- В настоящее время существует около 20-ти методов определения общей серы в жидких и газообразных углеводородных продуктах
- Методы установлены в более чем в 60-ти нормативных документах различного уровня: ISO, ASTM, ГОСТ, ГОСТ Р и др.

- По способу подготовки пробы методы делятся на группы:
  - Методы, основанные на окислении серосодержащих соединений (сжигании) до оксидов серы
  - Методы, основанные на восстановлении до  $H_2S$
  - Методы, при котором не происходит разрушение пробы
  - Расчетные методы на основании результатов хроматографического определения индивидуальных серосодержащих компонентов

# Методы определения общей серы в природном газе

Способ подготовки пробы	Метод	Диапазон определения	Нормативный документ
Сжигание пробы	Титрование $\text{BaCl}_2$	25-700 мг/м <sup>3</sup>	ASTM D 1072
		25-1000 мг/м <sup>3</sup>	ГОСТ 26374-2018
	Окислительная миклокулонометрия	1-200 мг/м <sup>3</sup>	ISO 16960-2014
			ГОСТ 26374-2018
	Метод сжигания по Лингнеру	0,5-1000 мг/м <sup>3</sup>	ISO 6326-5:1989
	УФ-флуоресценция	1-200 мг/м <sup>3</sup>	ISO 20729-2017
1-200 мг/кг		ASTM D 6667, ASTM D 7551	
Расчетный метод на основе результатов хроматографического анализа индивидуальных серосодержащих компонентов природного газа		≈ 4-246 мг/м <sup>3</sup>	ГОСТ Р 53367-2009

# Методы определения общей серы в природном газе

1. Метод сжигания пробы и титрование хлоридом бария  
Пробу газа определенного объема сжигают в атмосфере воздуха. Образовавшийся диоксид серы поглощают раствором карбоната натрия с образованием сульфита натрия. Содержание которого определяют титрованием стандартным раствором хлорида бария с использованием тетрагидроксихинона в качестве индикатора.

Минусы метода – метод трудоемок, использование громоздкого стеклянного оборудования.

Плюсы метода – позволяет определять общую меру в сыром газе, метод не дорогой.

Методика аттестована, реализована в ГОСТ 26374-2018

## 2. Метод сжигания по Лингенеру

Пробу сжигают в аппарате из борсиликатного стекла в атмосфере воздуха с образованием диоксида серы. Затем  $SO_2$  окисляют перекисью водорода до  $H_2SO_4$ . Количество сульфат-ионов определяют титрованием.

Плюсы – метод не дорогой, нижний предел обнаружения  $0,5 \text{ мг/м}^3$ .

Минусы – применяются достаточно ядовитые реактивы, такие как например метанол, метод достаточно трудоемок, использование громоздкой стеклянной аппаратуры

Методика реализована в ISO 6326-5:1989



# Методы определения общей серы в природном газе

## 3. Метод окислительной микрокуломерии

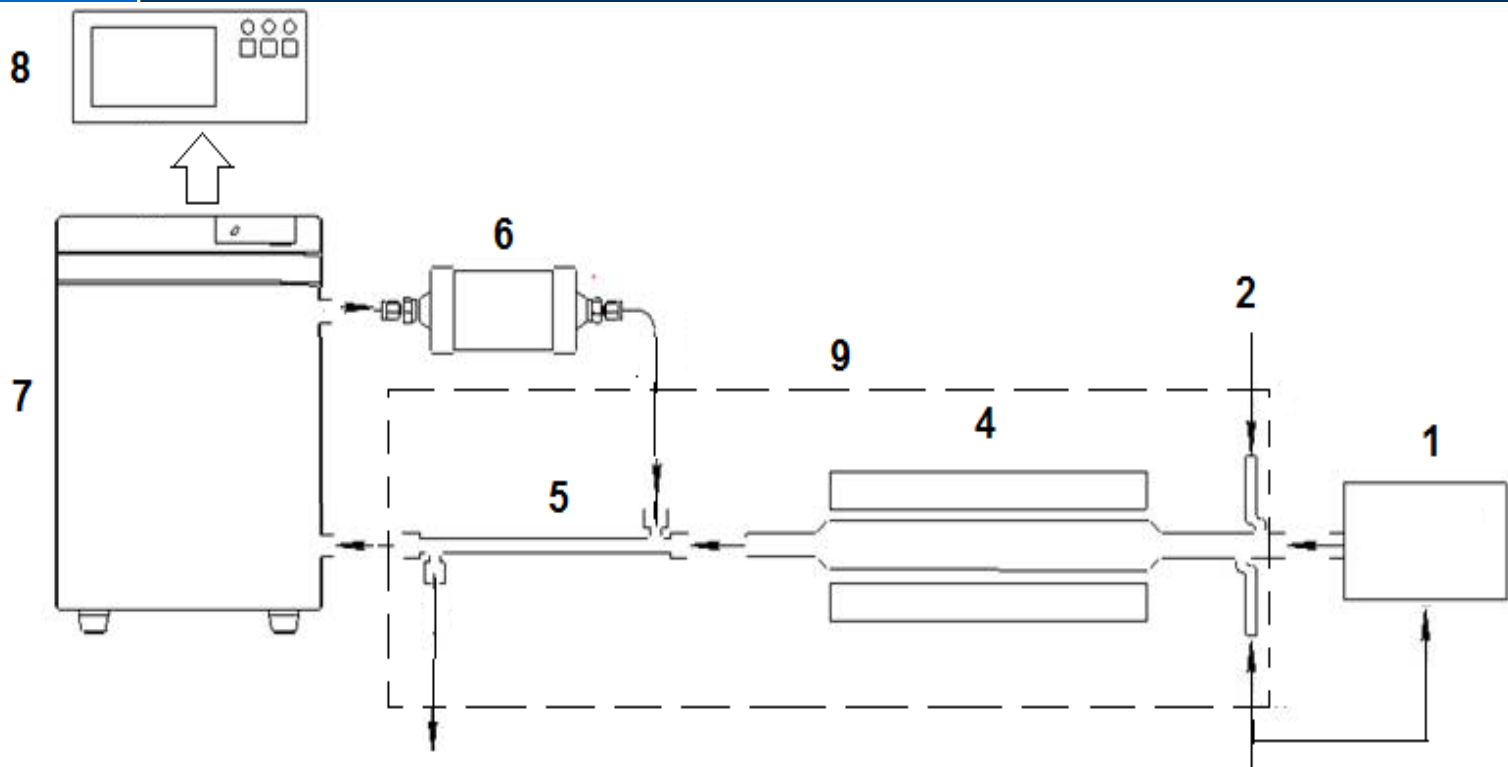
Пробу газа сжигают в кварцевой трубке. При сгорании серосодержащие соединения превращаются в  $SO_2$ , который затем попадает в титровальную ячейку, где реагирует с ионом триодида, присутствующем в электролите. Израсходованный при этом триодид кулонометрически восстанавливается, и суммарный ток требуемый для его восстановления, является мерой содержания общей серы, присутствующей в пробе.

Плюсы метода – метод полностью автоматизирован. Существуют готовые приборы. Калибровку проводят либо по  $H_2S$  в метане, либо по растворам дибутилдисульфида в гексане.

Минусы метода – дороговизна приборов. К сожалению в Российской Федерации не существует на сегодняшний день готовый отечественных анализаторов реализующих данный метод.

Методика аттестована и реализована в ГОСТ 26374-2018 и ИСО 16960

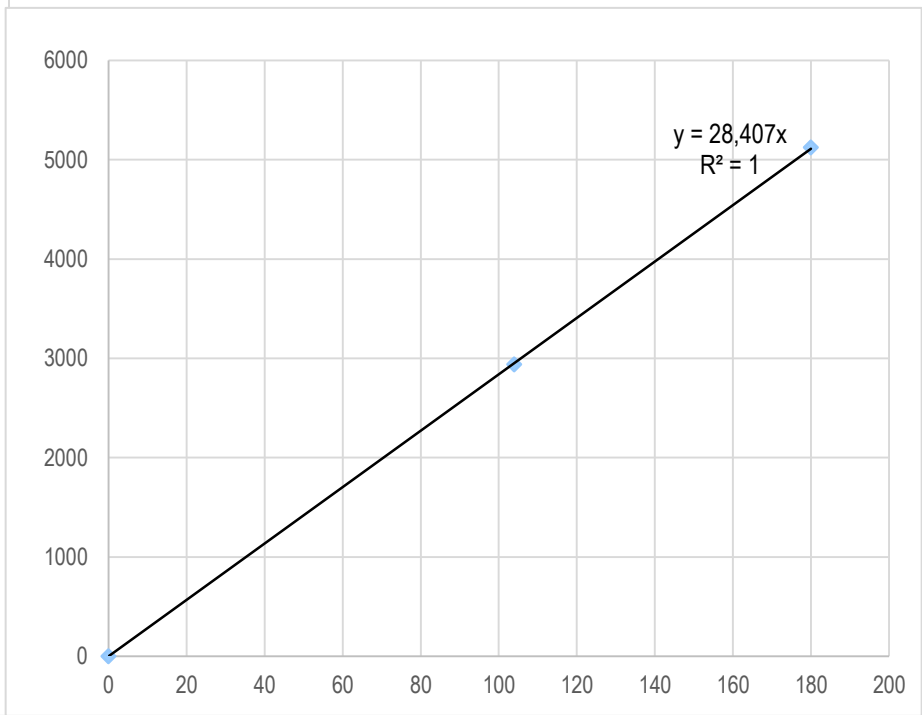
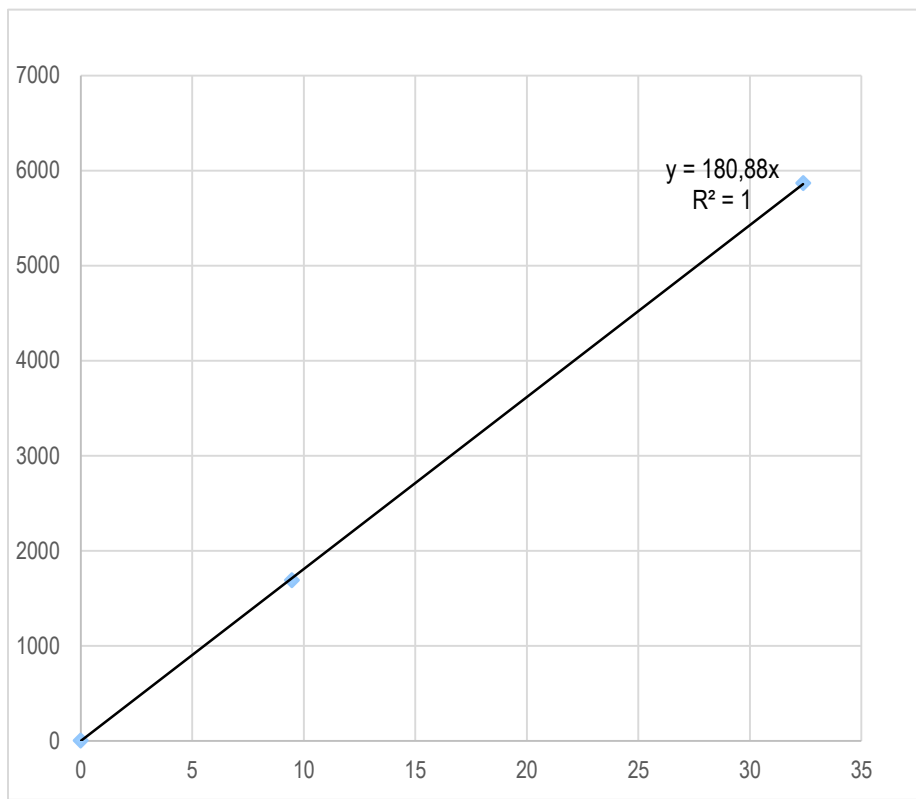
Сущность метода заключается в сжигании пробы газа в токе кислорода и аргона до диоксида серы ( $\text{SO}_2$ ), который затем подвергается действию УФ-излучения. Молекула  $\text{SO}_2$  поглощает энергию фотона УФ-света и переходит в возбужденное состояние  $\text{SO}_2^*$ . Флуоресценция, испускаемая возбужденной молекулой  $\text{SO}_2^*$  по мере того как она возвращается в стабильное состояние регистрируется на фотоумножителе и соответствует содержанию серы в пробе



1 – дозирующее устройство (вход пробы газа) , 2 – вход кислорода, 3 – вход газа носителя (Ar/He), 4 – кварцевая трубка электрической печи ( $t= 1000-1100^{\circ}\text{C}$ ), 5 – система осушения, 7 – ФЭУ, 8 - ПК

## Калибровка анализатора общей серы

Диапазон определения 1-200 мг/м<sup>3</sup>, который был разбит на два: 1-30 мг/м<sup>3</sup> и 30-200 мг/м<sup>3</sup>  
Градуировку детектора в каждом рабочем поддиапазоне проводят методом абсолютной градуировки по двум точкам с использованием ГГС сероводорода в метане.



Паспортное значение сероводорода в ГСО, мг/м <sup>3</sup>	ОСКО из 20 повторных измерений	Погрешность, % отн.
1,226	10,373	22,2
9,464	1,546	12,4
32,392	0,454	3,11
103,973	0,251	1,63
179,953	0,189	0,83

На сегодняшний день в мире анализаторы общей серы выпускают 6-7 компаний. Нами для разработки методики был выбран анализатор серы ультрафиолетовый флуоресцентный в нефтепродуктах «Спектроскан UFS» производства ООО «НПО «СПЕКТРОН» (г. Санкт-Петербург), который значительно дешевле своих зарубежных аналогов, и не уступающий им по техническим и метрологическим характеристикам.



# Преимущества метода УФ-флуоресценции определения массовой концентрации общей серы в природном газе

<b>Расчетный метод на основе хроматографического определения индивидуальных серосодержащих соединений в природном газе (ГОСТ Р 53367-2009)</b>	<b>Метод УФ-флуоресценции</b>
Отсутствует неопределенность расчета общей серы	
Определение общей серы только на основе данных: сероводорода, COS, меркаптанов C1-C4, однако возможно присутствие и других серосодержащих компонентов	Определяется общая сера от всех серосодержащих компонентов находящихся в пробе
Нижняя граница определения индивидуального СС компонента в методе - 1 мг/м <sup>3</sup> . При наличии в пробе нескольких компонентов нижняя граница	Нижняя граница измерения метода – 1 мг/м <sup>3</sup>

**БЛАГОДАРЮ ЗА ВНИМАНИЕ !**