РАЗРАБОТКА НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ В ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ "ГАЗПРОМ ВНИИГАЗ"

УДК 543.544
БАК 02.00.02

Арыстанбекова С.А., д.т.н., **Лапина М.С.**, к.т.н., **Волынский А.Б.**, д.х.н.,
ООО "Газпром ВНИИГАЗ", S_Arystanbekova@vniigaz.gazprom.ru

Химико-аналитическая лаборатория ООО "Газпром ВНИИГАЗ" с 2006 года занимается разработкой оригинальных методик химического анализа, отвечающих современному уровню развития аналитической химии, и созданием на их основе нормативно-технических документов (НТД). Основными объектами анализа лаборатории являются нестабильный газовый конденсат, пластовый газ, попутный нефтяной газ, сжиженные углеводородные газы и другие товарные продукты газо- и нефтепереработки. Наряду с углеводородным составом (компонентно-групповым и компонентно-фракционным), в них определяются индивидуальные серосодержащие соединения (ССС) и метанол. В 2012 году в химико-аналитической лаборатории был разработан первый в России нормативный документ, посвященный определению примесей ртути в природном газе. В общей сложности за 11 лет разработано почти 20 НТД различного уровня. В настоящее время в лаборатории проводятся работы по определению индивидуальных СССР в жидком углеводородном сырье, бензине и дизельном топливе.

Исследования в области аналитической химии можно условно разделить на три основных уровня: фундаментальные (создание новых методов анализа и развитие теоретических основ существующих методов), прикладные (разработка методик анализа конкретных объектов), аналитический сервис (проведение серийного химического анализа по утвержденным методикам). При весьма высоком уровне фундаментальных исследований еще в советский период сложилось отставание отечественной прикладной аналитической химии от уровня ведущих промышленных стран, которое было вызвано, в том числе, следующими объективными причинами:

- относительно низким уровнем аналитического приборостроения;
- дефицитом современного оборудования;
- более высокой престижностью фундаментальных исследований, которую не в полной мере компенсировала несколько более высокая заработная плата в прикладных научно-исследовательских институтах (НИИ);
- слабыми связями между НИИ и академическими институтами.

В результате невысокий уровень многих советских нормативно-технических документов (НТД) задавался изначально. Хотя после перехода экономики страны на рыночные рельсы многое изменилось, предпосылки

для повышения научного уровня российских НТД складывались медленно. Между тем корреляция между уровнями технологического развития и действующими в стране НТД достаточно очевидна...

В качестве примера рассмотрим ситуацию с анализом углеводородного сырья и продукции методом газовой хроматографии (ГХ). При наличии в России одной из лучших в мире школ по ГХ соответствующие российские НТД сильно уступают своим международным аналогам. Например, до настоящего времени в РФ действует ГОСТ 10679-76 (хотя ВНИИУС уже подготовил его актуализированную версию), согласно которому, для определения состава сжиженных углеводородных газов используют набивные колонки с трепелом Зикеевского карьера, а при обработке результатов – лупу. Первый НТД, в котором регламентировано применение газохроматографической имитированной дистилляции, появился в РФ только в 2010 году (ГОСТ Р 54291-2010 на основе ASTM D 5307-97(2007)). Для сравнения отметим, что стандарт ASTM D 2887-73(2014), содержащий методику определения фракционного состава нефтепродуктов с температурой кипения в интервале 55–538°C методом газохроматографической имитированной дистилляции, действует за рубежом с 1973 года.

Институту "Газпром ВНИИГАЗ" – ведущему НИИ корпорации "Газпром" недавно исполнилось 70 лет.

Рис.1. Сотрудники химико-аналитической лаборатории (слева направо): С.А.Арыстанбекова, М.С.Лапина, Н.С.Миронова, А.Б.Волынский, А.Е.Гюрджиян, Е.А.Шевцова

С самого начала работы ВНИИГАЗа большое внимание уделялось разработке методов анализа природного газа и созданию НТД на их основе. В частности, в лаборатории газоаналитических измерений и контроля качества природных газов, организованной в 1950 году, было разработано и внедрено около 25 НТД, включая ГОСТы, ОСТы и ТУ. В 1983 году в лаборатории был разработан ГОСТ 23781-83 по определению химического состава (углеводороды и неорганические газы) природного газа методом ГХ. Переработанная в 1987 году версия этого стандарта долгое время служила для определения состава товарного природного газа. Пришедшая ей на замену серия ГОСТов 31371-2008 (части 1–7) была разработана уже во ВНИИМЕ (Санкт-Петербург).

Серьезное отставание от мирового уровня наблюдалось в области НТД, посвященных анализу нестабильного газового конденсата (НГК), ежегодная добыча которого в России в последние годы превышает 25 млн т.

В 2006 году во ВНИИГАЗе была образована химико-аналитическая лаборатория (рис.1), костяк которой составили авторы данной статьи. В основу деятельности лаборатории были положены следующие принципы:

- разработка оригинальных методик химического анализа, отвечающих современному уровню развития аналитической химии;
- метрологическая аттестация разработанных методик анализа и их включение в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений;

Рис.2. Упрощенная схема первичной переработки газоконденсатного сырья

- гармонизация разрабатываемых НТД с международными стандартами.

Главной задачей лаборатории является развитие методов химического анализа по всей технологической цепочке от газоконденсатного сырья до товарных продуктов газо- и нефтепереработки. Определяются компонентно-групповой и компонентно-фракционный углеводородный состав объектов анализа (рис.2), индивидуальные серосодержащие соединения (ССС), метанол.

Для решения указанных задач в лаборатории используют различные варианты ГХ. Основу приборного парка составляют хроматографы "Кристалл" производства СКБ "Хроматэк" различных моделей (рис.3). Кроме этого, в лаборатории имеются два газовых хроматографа фирмы Agilent Technologies – модель 7890А с хемилюминесцентным детектором 355 и модель 7890В с масс-спектрометрическим детектором 5977А.

За 11 лет в лаборатории разработано 12 нормативных документов ПАО "Газпром" (СТО Газпром и Р Газпром), которые внесены в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений, два стандарта СНГ (ГОСТ) и четыре стандарта РФ (ГОСТ Р). Кроме этого, разработан ряд НТД дочерних обществ ПАО "Газпром" (ООО "Астраханьгазпром", ООО "Газпром добыча Ноябрьск" и др.).

Одним из наиболее значимых достижений лаборатории в области ГХ является разработка серии СТО Газпром, посвященной определению химического состава НГК [1, 2]. Специфика данного углеводородного сырья заключается в том, что оно содержит компоненты,

Рис.3. Газовый хроматограф "Хроматэк Кристалл 5000"

Рис.4. Начальный участок типовой хроматограммы серосодержащих компонентов НГК, полученной на капиллярной колонке GS-GasPro (пламенно-фотометрический детектор)

характерные как для природного газа (метан, азот, диоксид углерода), так и для нефти (тяжелые углеводороды до C_{44}), под давлением до 12 МПа. Как правило, для лабораторных исследований НГК сначала разгазируют, то есть делят на газ дегазации и дегазированный конденсат, которые анализируют по отдельности и на основе полученных данных рассчитывают состав исходной пробы. При таком подходе анализ одной пробы НГК занимает приблизительно один рабочий день. Учитывая, что суммарная концентрация ССС в НГК Астраханского месторождения может превышать 20 масс.%, а в НГК Оренбургского месторождения – 5 масс.%, процедура разгазирования таких проб не только технически сложна, но и представляет очевидную опасность для здоровья сотрудников лаборатории.

За рубежом стандартным подходом является прямой ввод в хроматограф проб НГК, находящихся под высоким давлением. Соответствующий стандарт (GPA-2186 [3]) опубликован в качестве рекомендуемого (tentative standard) еще в 1986 году, а в 2002 году он получил статус "регулярного". Основным недостатком GPA-2186 [3] является то, что в нем не предусмотрено определение углеводородов тяжелее C_{16} , а также ССС.

Перспективность прямого, под высоким давлением ввода пробы НГК в газовый хроматограф очевидна, но мы столкнулись с довольно редким случаем – даже лидеры мирового аналитического приборостроения не выпускали подходящего оборудования [4]. Например, фирма Agilent Technologies предлагает блоки ввода пробы в газовый хроматограф, которые выдерживают давление только до 6,9 МПа. При этом максимальная температура нагрева составляет всего 175°C, чего явно недостаточно для пол-

ного испарения тяжелых конденсатов Оренбургского и Карачаганакского месторождений.

Данной проблемой заинтересовался российский производитель газохроматографического оборудования – СКБ "Хроматэк". В 2006–2007 гг. его специалисты создали кран поршневого типа, который обеспечивает подачу проб НГК под давлением 10 МПа в камеру, нагреваемую до 320°C. Разработанная совместно с СКБ "Хроматэк" методика анализа позволяет определять компонентно-фракционный состав проб НГК до фракции с температурой кипения 545°C, что соответствует группе углеводородов C_{44} [1].

При прямом анализе НГК возникли сложности с определением микропримеси серооксида углерода (COS) на фоне высоких содержаний сероводорода. Оказалось, что надежное разделение соответствующих пиков (рис.4) обеспечивает только капиллярная колонка GS-GasPro (длина 30 м, внутренний диаметр 0,32 мм).

Сочетание пламенно-фотометрического детектора и детектора по теплопроводности позволило одновременно определять в НГК до 25 масс.% сероводорода и до 1 ppт индивидуальных ССС – серооксида углерода, сероуглерода, органических сульфидов и дисульфидов, тιοфена и тιοфанов [5]. Таким образом, по ряду параметров разработанные нами НТД превосходят GPA-2186 [3]. В настоящее время методики прямого анализа НГК широко используются дочерними обществами ПАО "Газпром", а также другими российскими газодобывающими компаниями.

Аналогичные подходы были успешно применены для решения еще одной актуальной задачи газовой отрасли – определения химического состава пластового газа. Основу пластового газа (сырья газокон-

Рис.5. Хроматограмма ССС в бензине [9]: 1 – серооксид углерода; 2 – метилмеркаптан; 3 – этилмеркаптан; 4 – диметилсульфид; 5 – сероуглерод; 6 – и-пропилмеркаптан; 7 – 2-метил-2-пропилмеркаптан; 8 – н-пропилмеркаптан; 9 – метилэтилсульфид; 10 – 1-метил-1-пропилмеркаптан; 11 – тиофен; 12 – 2-метил-1-пропилмеркаптан; 13 – диэтилсульфид; 14 – н-бутилмеркаптан; 15 – диметилдисульфид; 16 – 2-метилтиофен; 17 – 3-метилтиофен; 18 – диизопропилсульфид; 19 – тетрагидротиофен; 20 – метилэтилдисульфид; 21 – 2-метилтетрагидротиофен; 22 – 2-этилтиофен; 23 – 2,5-диметилтиофен; 24 – ди-н-пропилсульфид; 25 – диэтилдисульфид; 26 – метил-н-пропилдисульфид; 27 – 2-пропилтиофен; 28 – тиофенол; 29 – диметилтрисульфид; 30 – диизопропилдисульфид; 31 – 2-метилтиофенол; 32 – ди-н-пропилдисульфид; 33 – ди-трет-бутилдисульфид; 34 – 2,6-диметилтиофенол; 35 – бензотиофен; 36 – дифенилсульфид (внутренний стандарт)

денсатных месторождений) составляют газообразные и жидкие углеводороды, находящиеся под давлением до 50 МПа при температуре до 175°C. Данные о химическом составе пластового газа необходимы для подсчета балансовых и извлекаемых запасов газа и конденсата, проектирования разработки и обустройства месторождений, переработки добываемого сырья, контроля за эксплуатацией месторождения. Отбор, транспортировка и прямой анализ проб пластового газа представляют собой исключительно сложную задачу и практически не применяются в нашей стране. Для определения состава пластового газа его подают на сепарационную установку, в которой разделяют на газ сепарации и НГК. По результатам их анализа состав пластового газа рассчитывают методом рекомбинации газовых и жидкостных потоков согласно инструкции [6], разработанной в 1980 году. В результатах расчета указывается содержание неорганических газов (N_2 , CO_2) и углеводородов C_1 – C_4 , а содержание более высококипящих углеводородов в пластовом газе представляют в виде псевдокомпонента C_{5+} . Определение ССС в пластовом газе инструкцией [6] не предусмотрено.

Разработанный нами СТО Газпром 5.40-2011 [7] регламентирует методы определения полного хими-

ческого состава пластового газа, в том числе его углеводородного компонентно-фракционного состава (до группы C_{12+} либо до фракции с температурой кипения выше 540°C), содержания индивидуальных ССС и метанола. Наряду с детальным описанием процедуры проведения химического анализа газа сепарации и НГК, в [7] четко прописаны процедуры сведения воедино получаемых при этом весьма разноплановых данных.

Начиная с 2015 года в лаборатории уделяют большое внимание определению методом ГХ индивидуальных ССС в жидком углеводородном сырье и продуктах его переработки. Эти данные необходимы при разработке технологий очистки нефтепродуктов от примесей ССС, а также при проведении геохимических исследований, так как некоторые ССС используют в качестве индикаторов типа залежи нефти. По литературным данным, в дистиллятах, выкипающих в диапазоне 150–450°C, может содержаться более 10 тыс. индивидуальных ССС. За рубежом исследования в этой области интенсивно проводятся более 30 лет (в опубликованном нами обзоре [8] приведено более 70 ссылок на оригинальные работы).

В лаборатории разработана методика определения более 60 индивидуальных ССС и их групп в жидком углеводородном сырье и в жидких топливах методом ГХ. Мы использовали капиллярную колонку типа WCOT дли-

Рис.6. Анализатор РА-915+ с ртутным фильтром

Рис.7. Анализатор ртути УКР-1МЦ фирмы "ЭкОН"

ной 25 м и внутренним диаметром 0,32 мм с неполярной диметилполисилоксановой неподвижной фазой (толщина слоя – 5 мкм) с хемилуминесцентным детектированием (рис.5). ССС идентифицировались по индивидуальным стандартным веществам и литературным данным. Количественное определение ССС в бензине и стабильном газовом конденсате проводилось методом внутреннего стандарта. Наиболее высококипящими ССС, которые были найдены в значимых количествах (более 0,005 масс. % по сере), стали C_2 -бензотиофены (в бензине) и C_4 -дибензотиофены (в газовом конденсате).

Еще одна область, в которой наблюдалось существенное отставание российской аналитической химии от мирового уровня, – определение примеси ртути в природном газе. За рубежом важность этой проблемы стала очевидной после остановки на 14 месяцев первой очереди крупного завода по сжижению природного газа в Скикде (Алжир) в декабре 1973 года. Оказалось, что четыре из девяти алюминиевых теплообменников вышли из строя вследствие коррозии, вызванной ртутью. К настоящему времени установлено, что содержание ртути в добываемом природном газе варьируется от долей нанограммов в кубометре до 180 мкг/м³ (месторождение Гронинген, Норвегия) [10]. При этом содержание ртути в природном газе, подаваемом на сжижение, не должно превышать 10 нг/м³.

В 2012 году в химико-аналитической лаборатории разработан первый в стране нормативный документ, содержащий две методики определения примесей ртути в природном газе [11]. Одна из них – прямое определение примесей ртути с помощью анализатора РА-915+ российской фирмы "Люмэкс" (рис.6). Во второй методике использовано предварительное концентрирование ртути на золотом сорбенте (рис.7).

По своим метрологическим характеристикам методики [11] не только не уступают зарубежным аналогам [12, 13], но и позволяют проводить измерения в полевых условиях (в отличие от своих зарубежных аналогов изображенные на рис.6 и рис.7 анализаторы могут работать от аккумуляторов). Методика с предварительным концентрированием ртути на золотом сорбенте включена в качестве приложения в разработанный нами на основе [13] ГОСТ 28726.2-2018.

За время существования химико-аналитической лаборатории ее сотрудниками опубликованы монография [2], обзор [8] и более 20 оригинальных статей. Высокий научный уровень выполняемых исследований подтверждается тем, что сотрудники лаборатории успешно защитили две кандидатские (А.Е. Скрыбина в 2009 году, М.С. Лапина в 2012 году) и одну докторскую (С.А. Арыстанбекова в 2013 году) диссертации.

ЛИТЕРАТУРА

1. СТО Газпром 5.5-2007. Конденсат газовый нестабильный. Методика определения компонентно-фракционного и группового углеводородного состава (с Изменением № 1). М.: ОАО "Газпром". 2007. 86 с.
2. Арыстанбекова С.А., Волинский А.Б., Прудников И.А. Современные методы газохроматографического анализа нестабильного газового конденсата. М.: ООО "Газпром ВНИИГАЗ". 2011. 178 с.
3. GP. 2186-02. Method for the extended analysis of hydrocarbon liquid mixtures containing nitrogen and carbon dioxide by temperature programmed gas chromatography. Tulsa, Oklahoma: Gas Processor Association. 2002. 20 p.
4. Мазепа Е.А., Арыстанбекова С.А., Волинский А.Б. Экспрессное определение серосодержащих соединений в жидких углеводородных пробах, находя-

- щихся под высоким давлением, методом газовой хроматографии // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. 2013. № 1. С. 35–42.
5. Способ газохроматографического определения серосодержащих соединений в углеводородных продуктах и устройство для его осуществления: патент 2426112 Рос. Федерация / **Арыстанбекова С.А., Волинский А.Б., Лапина М.С., Устюгов В.С., Алмаметов А.И., Смирнов В.В., Прудников И.А.** Оpubл. 24.05.2010.
 6. Инструкция по комплексному исследованию газовых и газоконденсатных пластов и скважин. М.: Недра. 1980. 301 с.
 7. СТО Газпром 5.40-2011. Пластовый газ. Определение компонентно-фракционного состава. М.: ОАО "Газпром". 2011. 193 с.
 8. **Арыстанбекова С.А., Лапина М.С., Волинский А.Б.** Определение индивидуальных серосодержащих соединений в жидком углеводородном сырье и продуктах его переработки методом газовой хроматографии // Журнал аналитической химии. 2017. Т. 72. № 5. С. 399–416.
 9. **Афанасьев И.П., Горшкова Т.А., Арыстанбекова С.А., Лапина М.С., Волинский А.Б.** Определение индивидуальных серосодержащих соединений в газовом конденсате и бензине методом газовой хроматографии // Журнал аналитической химии. 2017. Т. 72. № 10. С. 924–931.
 10. **Morrison J.** NAM recovers mercury produced with Dutch natural gas // Oil and gas J. 1972. V. 70. No. 16. P. 72–73.
 11. Р Газпром 5.16–2012. Природный газ. Методика определения ртути методом атомно-абсорбционной спектроскопии (холодного пара). М.: ОАО "Газпром". 2013. 38 с.
 12. ASTM D 5954-98. Standard test method for mercury sampling and measurement in natural gas by atomic absorption spectroscopy. American Society for Testing and Materials, 1998. 5 p.
 13. ISO 6978-2:2003. Natural gas – Determination of mercury – Part 2: Sampling of mercury by amalgamation on gold/platinum alloy. ISO, 2003. 17 p.

НАУЧНЫЙ СЕМИНАР

"ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ И МИКРОВОЛНОВАЯ ПОДГОТОВКА ПРОБ"

15 ноября 2018 года в Москве в конференц-зале "Прогресс" (отель "Вега", Измайловское ш., 71, корп. 3В) состоится однодневный научный семинар "Элементный анализ и микроволновая подготовка проб". Организатор семинара – компания "Си Си Эс Сервис", официальный представитель Milestone на территории России и СНГ и авторизованный дистрибьютор Analytik Jena.

Семинар предназначен для сотрудников лабораторий химического анализа, входного и производственного контроля, инженеров по подбору оборудования, руководителей служб контроля качества на пищевых производствах, в нефтеоргсинтезе, машиностроении, добыче и переработке минерального сырья, в экологическом и ветеринарном контроле, а также в научных разработках.

В программе семинара традиционно будут представлены обзоры новых подхо-

дов и технологий на рынке оборудования для элементного анализа и методические вопросы, которые возникают при работе с различными типами объектов анализа.

Компания "Си Си Эс Сервис" заинтересована в том, чтобы семинар прошел максимально информативно, и будет рада учесть Ваши пожелания по тематике докладов.

Темы, предлагаемые к обсуждению:

- атомно-абсорбционные спектрометры Analytik Jena с источником сплошного спектра contrAA;
- классические автоклавные системы микроволновой подготовки Milestone Ethos;
- традиционные атомно-абсорбционные спектрометры Analytik Jena;
- реакторные системы микроволновой подготовки Milestone UltraWave/UltraCLAVE;
- спектрометры с индуктивно-связанной плазмой Analytik Jena PQ9000;

- системы микроволнового озонирования Milestone PYRO;
- масс-спектрометры с индуктивно-связанной плазмой Analytik Jena PQ MS;
- системы органического синтеза в микроволновом поле Milestone flexiWAVE/SynthWAVE;
- сравнение методов элементного анализа: атомно-абсорбционная спектроскопия, в том числе с источником сплошного спектра, оптико-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой;
- системы "Чистой Химии" Milestone;
- элементные анализаторы Analytik Jena multiEA (C, N, S, Cl);
- анализаторы ртути Milestone DMA;
- расходные материалы.

Участие в семинаре бесплатное, по приглашительным билетам.

Для регистрации нужно заполнить форму на сайте компании либо прислать информацию об участнике (ФИО, название организации, телефон, e-mail) по электронной почте.

ООО "Си Си Эс Сервис"
www.ccservices.ru