

Проблемы определения интенсивности запаха природного газа коммунально-бытового назначения

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

Одорант – вещество, придающее природному газу специфический запах

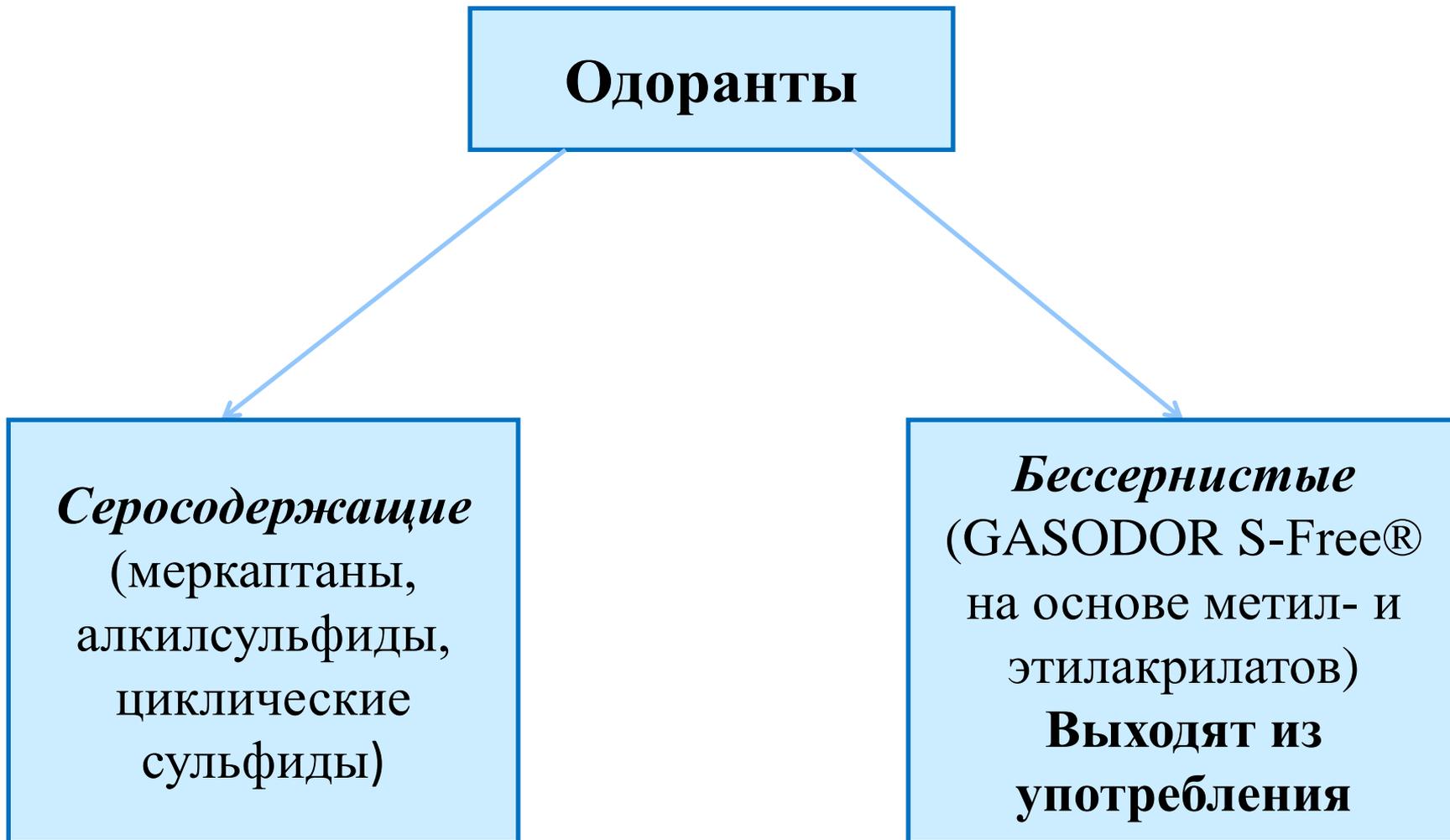
Одоризация – процесс ввода одоранта в поток природного газа.

Цель одоризации – выявление утечек природного газа для предотвращения появления взрывоопасной среды и отравления природным газом.

Запах одорированного природного газа должен ощущаться при концентрации, равной 1/5 НКПВ (1% об.).

Основные требования к одоранту:

- Сильный неприятный запах при низких концентрациях, ассоциирующийся с запахом газа;
- Стабильность (в т.ч. при низких температурах) ;
- Отсутствие конденсации;
- Нетоксичность природного газа при добавлении одоранта;
- Отсутствие большого количества твердых частиц при сжигании одоранта.



Физико-химические свойства компонентов серосодержащих меркаптанов

Соединение	Температура кипения °С	Температура замерзания °С
Метилмеркаптан	5,9	-123
Этилмеркаптан	35,1	-147,8
н-Пропилмеркаптан	67-68	-113,3
Изопропилмеркаптан	52,6	-130,5
н-Бутилмеркаптан	98,5	-115,7
втор-Бутилмеркаптан	85	-165
Изобутилмеркаптан	88,5	<-70
трет-Бутилмеркаптан	64,3	-0,5
Диметилсульфид	37,3	-98,3
Метилэтилсульфид	66,7	-105,9
Диэтилсульфид	92,1	-103,9
Тетрагидротиофен	121,0	-96,1

Относительная реакционная способность меркаптанов

- снижается с увеличением молекулярной массы
- меркаптаны с разветвленной углеводородной цепью менее реакционно способны, чем нормальные меркаптаны

Меркаптан	Относительная реакционная способность по трет-Бутилмеркаптану
трет-Бутилмеркаптан	1
Изопропилмеркаптан	1,3
втор-Бутилмеркаптан	2,0
н-Бутилмеркаптан	9,0
н-Пропилмеркаптан	98,3
Этилмеркаптан	227

Свойства отдельных серосодержащих соединений

- **Метилмеркаптан:** высокая реакционная способность, износ газопроводов, резкое снижение концентрации – не используется как одорант.
- **Этилмеркаптан:** высокая токсичность, реакционноспособность, растворимость в воде – один из первых одорантов.
- **Третбутилмеркаптан:** стабильность, малотоксичность, устойчивость запаха, недостаток – высокая температура замерзания, используется в смеси с пропилмеркаптанами, ДМС, ТГТ.
- **Алкилсульфиды:** стабильнее меркаптанов, но менее пахучи, усиливают их запах - одоранты в смеси с меркаптанами.
- **ТГТ:** наиболее стабилен, относительно менее пахуч – индивидуальный одорант и в смеси с алкилсульфидами и/или меркаптанами.

Состав одоранта СПМ

Компонент	Содержание, % масс.
Этилмеркаптан	30-40
Изопропилмеркаптан	35-40
трет-Бутилмеркаптан	0,5-1,5
н-Пропилмеркаптан	8-12
втор-Бутилмеркаптан	8-16
Изобутилмеркаптан	0,1-2,0
Изоамилмеркаптан	0,1-0,2
Бутилмеркаптан	1 - 2
Высшие меркаптаны	1-3
Углеводороды	2-3

**Одоранты природного газа,
применяемые в европейских странах**

Страна	Одорант	Доля одоранта в ГТС, %
Австрия	ТГТ	93
Чехия	ТБМ + ДМС	90
Германия	ТГТ	55-70
Швейцария	ТГТ	100
Испания		
Франция		
Нидерланды		
Норвегия		
Польша		
Венгрия	ТГТ + ТБМ	100
Ирландия	ТБМ + ДМС	100
Италия	ТГТ	50
	ТБМ + ИПМ + НПМ	50
Швеция	ТГТ	99
Великобритания	ТБМ + ДМС	100

Составы одорантов, применяемых в зарубежных странах

Одорант	Содержание, % масс.							
	ТГТ	ТБМ	ИПМ	НПМ	МЭС	ДМС	ЭМ	ЭА
ТГТ+ТБМ	65-95	5-35						
ТГТ	100							
ТБМ+ИПМ+ НПМ		76	16	8				
ТБМ+МЭС		80			20			
ТБМ+ДМС		80-75				20-25		
ИПМ+НПМ+ ТБМ		10	80	10				
ИПМ+ТБМ+ ДМС+НПМ		10	70	10		10		
ТБМ+НПМ		50		50				
ЭМ							100	
ТГТ+ЭА	12							88

Процесс одоризации должен обеспечивать такое содержание одоранта в газе, чтобы человек с нормальным обонянием мог обнаружить запах при объемной доле газа в воздухе, равной 1%.

Такая норма установлена например:

в России в ГОСТ 5542-87 «Газы горючие природные для промышленного и коммунально-бытового назначения. Технические условия»;

в США правилами US Department of Transportation 192.625:2000, Pipeline Safety Regulations — Part 192: Minimum federal safety standards, Odorization of gas;

в Германии в стандарте DVGW-Arbeitsblatt G 280-1, Gasodorierung, 2012;

ISO 16922 :2012 Natural gas - Guidelines for odorizing gases

Способы контроля одоризации:

- определение минимальной концентрации одоранта;
- определение интенсивности запаха газа.

Минимальную концентрацию одоранта (C_{\min}) определяют экспериментально по величине K -значения в зависимости от НКПВ природного газа данного состава.

K -значение: концентрация одоранта в газовой смеси, которая необходима для достижения предупредительной степени запаха, мг/м^3 , что **(соответствует 3 баллам)**

Минимальную концентрацию одоранта (C_{\min}) в природном газе определяют по формуле

$$C_{\min} = \frac{100 \cdot K}{0.2 \cdot \text{НКПВ}}$$

K-значение определяют ольфактометрическим методом.

K-значения для используемых за рубежом одорантов:

0,08 мг/м³ для ТГТ, 0,03 мг/м³ для меркаптанов.

Контроль одоризации в странах Европы

Страна	Метод контроля одоризации	Одорант (минимальная концентрация)	Интенсивность запаха, балл
Австрия	концентрация одоранта	ТГТ (9 мг/м ³)	-
Швейцария	концентрация одоранта	ТГТ (9 мг /м ³)	-
Германия	концентрация одоранта и интенсивность запаха	ТГТ (10 мг/м ³) меркаптаны - (3 мг/м ³)	3
Греция	концентрация одоранта	ТГТ (15-35 мг/м ³)	-
Испания	концентрация одоранта	ТГТ (15 мг/м ³)	-
Франция	концентрация одоранта и интенсивность запаха	ТГТ (15 мг/м ³)	2

Контроль одоризации в странах Европы

Страна	Метод контроля одоризации	Одорант (минимальная концентрация)	Интенсивность запаха, балл
Польша	интенсивность запаха	ТГТ	3
Венгрия	концентрация одоранта	ТГТ + ТБМ (13 мг/м ³)	-
Ирландия	интенсивность запаха	ТБТ + ДМС	2
Италия	интенсивность запаха и концентрация одоранта	ТГТ (32 мг/м ³) ТБМ+ИПМ+НПМ (8 мг/м ³) ТГТ + МЭС (3 мг/м ³)	2
Великобритания	интенсивность запаха и концентрация одоранта	ТГТ + ДМС (5 мг/м ³)	2

Приборы для определения концентрации одоранта в природном газе в странах Европы

Название прибора	Метод определения	Одорант	
		ТГТ	Смесь меркаптанов
Micro-GC	Газохроматографический	X	
Qumat - 11	Газохроматографический	X	
Odor-Online	Газохроматографический		X
Medor-Handy	Электрохимический	X	
Odor-Handy	Электрохимический	X	ТБМ или ЭМ
Qumat-110	Электрохимический		ТБМ

Qumat-110

- Зарегистрирован в Государственном реестре средств измерений.
- Предназначен для измерения содержания ЭМ в природном газе в диапазоне измерений от 0 до 100 мг/м³.
- Измерения концентрации ЭМ проводили в трех точках газораспределительной сети.
- Параллельно проводились измерения меркаптановой серы потенциометрическим методом по ГОСТ 22387.2.

Qumat-110

- Газ одорировали с использованием одоранта марки СПМ-1.
- Отклонения показаний от концентрации меркаптановой серы, измеренной потенциометрическим методом, составили от 33,5 % до 138,2 %.
- Qumat-110 не подходит для определения концентрации одоранта в природном газе, одорированном СПМ.
- Корректно определяет концентрацию только этилмеркаптана.

- **Сложный состав используемого одоранта СПМ;**
- **Широкие диапазоны возможных концентраций отдельных компонентов СПМ;**
- **Большие различия в реакционной способности компонентов СПМ;**
- **Отсутствие требований к минимальной концентрации одоранта в ТУ;**
- **Отсутствие стандартизированного метода определения.**

- **Разработка одоранта постоянного состава (2-3 компонента, близкие по стабильности);**
- **Разработка методов и отечественных средств измерения концентрации одоранта;**
- **Включение показателя в стандарты ТУ.**

Проблемы:

- **модернизация производства,**
- **снижение объема продукции,**
- **утилизация нецелевых компонентов СПМ,**
- **закупка импортного одоранта в условиях импортозамещения.**

ГОСТ 22387.5-2014

- **2 метода (комната-камера, одориметр)**
- **Шкала интенсивности запаха**

Балл	Интенсивность запаха
0	Запаха нет
1	Запах очень слабый, неопределенный
2	Запах слабый, но определенный
3	Запах умеренный
4	Запах сильный
5	Запах очень сильный

Испытания проводят двумя методами

1. Камерный метод

Испытания проводят в комнате-камере. Подают Объемная доля газа в воздухе 1,0 для природного газа

Время – не более 15 минут;

5 испытателей;

2 оценки с разницей в 1 минуту

2. Метод с использованием одориметра

3 пробы газовой смеси с объемной долей газа, равномерно распределенной в диапазоне 0,1% об. - 2,0% об.(ГГП).

5 испытателей

В полулогарифмической системе координат строят график зависимости интенсивности запаха газа от его объемной доли в воздухе.

По графику определяют интенсивность запаха испытуемого газа в баллах, соответствующую его объемной доле в воздухе в процентах

- **П. 6.1 ГОСТ 22387.5-2014:** Точку отбора пробы ГГП ... располагают на максимально возможном расстоянии от узла одоризации ГГП для обеспечения полного растворения и перемешивания одоранта в потоке ГГП.
- **П. 7.3.3 ИСО/ТС 16922:2002 «Природный газ. Руководство по одоризации»:** Полное смешение одоранта с газом происходит на расстоянии не менее 100 диаметров газопровода от точки ввода одоранта.
- **Необходимо провести исследования по зависимости расстояния от типа одоризационной установки.**

БЛАГОДАРЮ ЗА ВНИМАНИЕ !