

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ОДОРИЗАЦИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА И КОНТРОЛЯ ЕЕ СТЕПЕНИ

Максимова Татьяна Владимировна
к.х.н.

ответственный секретарь ТК 052/ПК 3,
Ведущий научный сотрудник лаборатории
физико-химических свойств и контроля качества газа,
ООО «Газпром ВНИИГАЗ»

Одоризация природного газа

Одоризация – основа безопасного распределения и использования природного газа

Впервые одоризация горючего газа (это был водяной газ) для выявления утечек была применена в 1880 году в Германии. В качестве одоранта использовали этилмеркаптан.

Широкое применение одоризации природного газа по всему миру началось после крупнейшей катастрофы, произошедшей в 1937 году в школе г. Нью-Лондон (США). В подвальном помещении школы была утечка природного газа, произошел взрыв. Здание полностью рухнуло и погибло 297 учеников и преподавателей, 437 человек получили ранения.

Цель одоризации

Необходимость одоризации обусловлена:

- вероятностью возникновения взрывоопасной смеси с воздухом при утечках газа;
- вероятностью отравления (удушья) при утечках газа;
- отсутствием у природного газа запаха и цвета.

Для выявления утечки природного газа в него добавляют одоранты – вещества, придающие газу специфический «тревожный» запах. Процесс ввода одоранта в поток газа называется одоризацией.

Природный газ должен обнаруживаться по запаху при его содержании в воздухе не более 20% от нижнего предела взрываемости (1% об.).



1. **Выбор одоранта**
2. **Определение необходимого количественного содержания одоранта в природном газе**
3. **Способ одоризации**
4. **Контроль степени одоризации**
5. **Определение интенсивности запаха природного газа**

Основные требования к одорантам

В соответствии с ИСО 13734:2013 «Природный газ. Органические соединения, используемые в качестве одорантов. Требования и методы испытаний»:

- a) Наличие сильного запаха при очень низких концентрациях;
- b) Запах должен быть неприятным, ясным, «тревожным» - отличительным от других запахов и однозначно ассоциирующимся с запахом газа;
- c) Характер запаха должен быть одинаковым при различных концентрациях газа в воздухе;
- d) Одорант должен быть стабильным при хранении и смешивании с природным газом;
- e) Летучесть одоранта должна быть достаточно высокой во избежание конденсации в газораспределительной системе во всем диапазоне термобарических условий эксплуатации;
- f) Одорант должен сохранять все характеристики при низких температурах;
- g) При испарении одоранта не должно оставаться заметного количества нелетучего остатка;
- h) При сгорании одоранта не должно оставаться заметного количества твердых отложений;
- i) Добавление одоранта к газу не должно делать его токсичным, коррозионно-активным и агрессивным.

Основные требования к одорантам

В *ISO 13734:2013* также приведены описания рекомендуемых методов определения основных характеристик типичных одорантов – определение температуры помутнения, температуры кипения, остатка после выпаривания, растворимости в воде и др.

На основе *ISO 13734:2013 Natural gas – Organic components used as odorants – Requirements and test methods* специалистами Республики Казахстан разработан и принят межгосударственный стандарт *ГОСТ ISO 13734:2015 «Газ природный. Органические соединения, применяемые в качестве отдушки. Требования и методы испытаний»*, который не принят в Российской Федерации в связи с некорректной терминологией, использованной при переводе международного стандарта.

Считаем целесообразным разработать документ в ранге Р Газпром или, в случае наличия заинтересованных сторонних организаций (вне Группы Газпром) - национальный стандарт ГОСТ Р ISO на основе аутентичного перевода ISO 13734.

Выбор одоранта. Типы используемых одорантов

В настоящее время для одоризации природного газа используются:

1. Серосодержащие органические соединения с температурой кипения ниже 130 °С:

- меркаптаны (тиолы) – этилмеркаптан, вторбутилмеркаптан, третбутилмеркаптан; пропилмеркаптан, изопропилмеркаптан;
- алкилсульфиды (тиоэфиры) – диметилсульфид, диэтилсульфид, метилэтилсульфид;
- циклические сульфиды (циклические тиоэфиры) – тетрагидротиофен (ТГТ, тиофан).

В соответствии с ИСО 13734:2013 в серосодержащих одорантах массовая доля сульфидов и вторичных или третичных меркаптанов должна быть не менее 80 % в связи с легкой окисляемостью первичных меркаптанов.

2. Бессернистые одоранты:

- метилакрилат (МА);
- этилакрилат (ЭА);
- метилэтилпиразин (МЭП).

Для бессернистых одорантов на основе акрилатов необходимо предпринимать меры, позволяющие избежать полимеризации.

Перечисленные соединения используют в качестве одорантов как отдельно, так и в смесях.

Свойства одорантов природного газа

Соединение	Достоинства и недостатки	Примечание
Этилмеркаптан	Сильный запах, низкая температура замерзания. Высокая токсичность, реакционноспособность, растворимость в воде (7,5 г/л)	Один из первых одорантов, для ПГ используется редко в смесях, для СУГ - часто.
трет-Бутилмеркаптан	Сильный и устойчивый запах - <u>интенсивность запаха при концентрации 16 мг/м³ составляет 3,9 балла</u> , химическая стабильность и относительно малая токсичность. Температура замерзания – 0°C	Широко используется в смесях
втор-Бутилмеркаптан	Сильный устойчивый запах - <u>интенсивность запаха при концентрации 16 мг/м³ составляет 3,9 балла</u> , химическая стабильность, температура замерзания – минус 165°C, недостаток – высокая температура кипения	Широко используется в смесях
Изопропил-меркаптан	Сильный устойчивый запах - <u>интенсивность запаха при концентрации 16 мг/м³ составляет 3,2 балла</u> , температура замерзания – минус 130,5°C	Широко используется в смесях
н-Пропилмеркаптан	Высокая окисляемость	Практически не используется
Алкилсульфиды	Стабильнее меркаптанов, но менее пахучи, в смесях с меркаптанами усиливают их запах	Используются в смеси с меркаптанами
Тетрагидротиофен	Является наиболее стабильным из используемых сернистых одорантов, относительно менее пахуч, но запах устойчив	Наиболее применяемый в качестве индивидуального одоранта, а также в смеси алкилсульфидами и меркаптанами.

Окисляемость некоторых меркаптанов

Меркаптан (RSH)	Относительная реакционная способность*
Трет-бутилмеркаптан	1
Изо-пропилмеркаптан	1,3
Втор-бутилмеркаптан	2,0
Н-бутилмеркаптан	9,0
Н-пропилмеркаптан	98,3
Этилмеркаптан	227

*За единицу принята реакционная способность третбутилмеркаптана, как самого устойчивого соединения в реакции окисления окислами железа.

Состав одоранта СПМ и технические требования к СПМ

ТУ 51-31323949-94-2002 «Одорант природный
 ООО «Оренбурггазпром». Технические условия»

№	Компонент	Содержание, % масс.
1	Этилмеркаптан	30-50 (проект 16,5)
2	Изопропилмеркаптан	35-40
3	н-Пропилмеркаптан	8 -12
4	<u>втор-Бутилмеркаптан</u>	8-16
5	н-Бутилмеркаптан	1 - 2
6	трет-Бутилмеркаптан	0,5-1,5
7	Изобутилмеркаптан	0,1-2,0
8	Изоамилмеркаптан	0,1-0,2
9	Высшие меркаптаны	1-3
10	Углеводороды	2-3

№	Показатель	Норма
1	Фракционный состав: - начало кипения, °С, не ниже; - 80 % об. выкипает, °С, не выше	35 95
2	Массовая доля меркаптановой серы, %, не менее	37
3	Содержание сероводорода	Отс.
4	Температура помутнения, °С, не выше	-15
5	Содержание свободной воды	Отс.

Определение необходимого количества содержания одоранта в природном газе

- Концентрация одоранта в газе должна быть такой, чтобы человек с нормальным обонянием ощущал его запах при концентрации одорированного газа в воздухе помещения, равной $1/5$ величины нижнего предела взрываемости природного газа (при объемной доле газа в воздухе, равной 1%).
- Слишком малое количество одоранта обеспечивает не достаточную защиту
- Слишком большое количество может привести
 - к ложным сообщениям об утечке газ от промышленных и бытовых потребителей;
 - к угрозе здоровью потребителей;
 - при использовании природного газа в качестве моторного топлива, к загрязнению окружающей среды, отравлению катализаторов используемых в автомобилях.

Нормы добавления одоранта

Норма ввода одоранта в поток природного газа зависит от ряда факторов:

1. Состояние и протяженность газопровода;
2. Компонентный состав одоранта;
3. Качество природного газа – содержание соединений, входящих в используемый одорант;
4. Способ и точность одорирования газа.

СТО Газпром 2-2.3-1081-2016 «Газораспределительные станции. Общие технические требования»:

Концентрация одоранта устанавливается в задании на проектирование ГРС.

СТО Газпром 2-3.5-051-2006 «Нормы технологического проектирования магистральных газопроводов»:

9.7.2 Норма вводимого одоранта (этилмеркаптан) должна быть 16 г на 1000 м газа, приведенного к стандартным условиям.

Одоранты и нормы их применения в странах Европы

Страна	Одорант	Доля, %	Содержание мин. мг/м ³	Типичная конц. мг/м ³	Содержание макс. мг/м ³
Австрия	ТГТ S – Free	93 2	9,0 8,0	12-14 10	Сколько требует самая дальняя точка сети
Бельгия	ТГТ ТБМ + ИПМ + нПМ		17 5,4	20 6	34 7,1
Швейцария	ТГТ S – Free	100	10 8,8	15-30 12-14	30 -
Чехия	ТГТ ТБМ + ДМС Gasodor S – Free	10 89 1	8 5 8	12 10 8,8	-
Германия	ТГТ S – Free ТБМ + ИПМ + нПМ	59-74 21 15-17	10 8 3	15-18 11-15 5-8	Общая сера не более 8 мг/м ³
Дания	ТГТ	100	10,5	11-17	-
Греция	ТГТ	100	15	20	35
Эстония	ТГТ	100	18	22	-

Одоранты и нормы их применения в странах Европы

Страна	Одорант	Доля, %	Содержание мин. мг/м ³	Типичная конц. мг/м ³	Содержание макс. мг/м ³
Франция	ТГТ	100	15	25	40
Венгрия	ТГТ + ТБТ	100	13	16	25
Ирландия	ТБМ + ДМС	100	3	6	10
Италия	ТГТ	40	32	-	Сколько требует самая дальняя точка сети
	ТБМ + ИПМ + нПМ	60	9,3		
Нидерланды	ТГТ	100	10	18	40
Норвегия	ТГТ	100	12	12	15
Польша	ТГТ	100	-	25	-
Португалия	ТГТ	100	8	24	40
Румыния	ЭМ	100	3	8	30
Словакия	ТГТ	59	8	18	40
	ТБМ + МЭС	41	5	10	15
Великобритания	ТБМ + ДМС	100	-	6	-

Централизованная одоризация:

- экономичность за счет установки, эксплуатации и технического обслуживания сложного оборудования для автоматизации и контроля работы одного одоризатора,
- равномерное распределение одоранта в газе по всему региону;

Недостатки:

- отсутствие возможности поставки неодорированного газа промышленным потребителям или
- необходимость дополнительной одоризации в случаях замены труб в распределительных системах либо ввода новых систем.

Децентрализованная одоризация:

- концентрации одорантов можно адаптировать к конкретным условиям местной газораспределительной сети (новые или старые трубы);

Недостатки:

- большое количество одоризационных станций, как правило, вблизи населенных районов,
- необходимость транспортирования одоранта автомобильным или ж/д транспортом,
- требует большого количества персонала и затрат.

Способы одоризации природного газа

В соответствии с ISO/TR 16922:2013 Natural gas – Odorization для одоризации природного газа используют два типа одоризационных установок:

- инжекторные;
- испарительные.

Инжекторные одоризаторы являются наиболее используемыми в мире благодаря высокой точности дозирования, и так как могут быть приспособлены под практически любые расходы газа.

Испарительные одоризаторы используются при одоризации малых расходов газа.

Испарительные одоризационные установки подразделяются на два типа:

- байпасные (барботажные);
- одоризаторы фитильного типа.

Также применяются капельные одоризаторы (не включены в с ISO/TR 16922:2013).

В Российской Федерации наиболее распространены капельные и барботажные одоризаторы.

Основная цель одоризации природного газа - обеспечение безопасности его использования

Объективный контроль одоризации природного газа

– это контроль степени одоризации газа, т.е. определение концентрации одоранта в газе.

Используются различные инструментальные методы испытаний, например:

- газовая хроматография с применением селективных по отношению к серосодержащим соединениям детекторам (ПФД, ХЛД и др.)

- электрохимический метод (метод используется, только при использовании в качестве одоранта индивидуальных меркаптанов или ТГТ, а также простой смеси, но постоянного состава)

Субъективный контроль одоризации газа

- контроль интенсивности запаха газа (огранолептический или олфактометрический метод).

Требования стандартов и нормативных документов

ГОСТ 34741-2021 «Системы газораспределительные. Требования к эксплуатации сетей газораспределения природного газа» (включен в Перечень документов в области стандартизации, в результате применения которых на добровольной основе обеспечивается соблюдение требований Технического Регламента «О безопасности сетей газораспределения и газопотребления, утвержденного постановлением правительства Российской Федерации от 29.10.2010 N 870):

6.6.1 Контроль интенсивности запаха газа, подаваемого потребителям по сети газораспределения, осуществляют в ее конечных точках с периодичностью не реже 1 раза в 10 календарных дней. В случае определения **интенсивности запаха газа потоковыми средствами измерений газа и передачи информации об уровне интенсивности запаха газа средствами АСУ ТП на пульт диспетчера ГРО или эксплуатационной организации периодичность контроля интенсивности запаха газа устанавливает ее технический руководитель самостоятельно, но не реже 2 раз в год (зимний и летний режим) путем соотношения уровня интенсивности запаха газа в контрольных точках и в месте установки прибора контроля.**

Контроль интенсивности запаха газа проводят по схеме, ежегодно утверждаемой техническим руководителем ГРО или эксплуатационной организации (филиала). Пункты контроля интенсивности запаха газа определяет ГРО или эксплуатационная организация самостоятельно, с учетом местных условий эксплуатации сетей газораспределения.

Проверку интенсивности запаха газа проводят структурные подразделения, назначенные приказом технического руководителя ГРО или эксплуатационной организации (филиала).

ГОСТ 34741-2021:

6.6.2 Проверку интенсивности запаха газа проводят по ГОСТ 22387.5*.

***-На территории Российской Федерации проверку интенсивности запаха газа допускается проводить также приборами контроля интенсивности запаха газа.**

6.6.3 Интенсивность запаха газа сети газораспределения должна быть обеспечена не менее 3 баллов по ГОСТ 22387.5. В случае определения интенсивности запаха газа менее 3 баллов в конечных точках сети газораспределения, контроль интенсивности запаха газа осуществляют не реже 1 раза в 2 дня до восстановления интенсивности запаха газа в пределах от 3 до 4 баллов.

Результаты проверки интенсивности запаха газа оформляют актом по форме, приведенной в приложении Т. Информацию о выявлении недостаточной интенсивности запаха газа направляют в адрес газотранспортной организации и поставщика газа для принятия соответствующих мер по проверке одоризационного оборудования и восстановления уровня интенсивности запаха газа.

- **Сложный состав используемого одоранта СПМ;**
- **Широкие диапазоны концентраций отдельных компонентов СПМ;**
- **Значительные различия в реакционной способности компонентов СПМ;**
- **Отсутствие требований к минимальной концентрации одоранта в нормативных документах либо документах по стандартизации (в случае использования индивидуального одоранта либо смесевого одоранта простого состава).**

Технический регламент «О безопасности газа горючего природного, подготовленного к транспортированию и (или) использованию» (ТР ЕАЭС 046/2018):

газ горючий природный промышленного и коммунально-бытового назначения:

Показатель – Интенсивность запаха.

Норма – не менее 3 баллов по пятибалльной системе.

Норма установлена для газозадушенной смеси, в которой объемная доля природного газа равна 1 %.

Для природного газа промышленного назначения необходимость одоризации устанавливается по согласованию с потребителем.

Аналогичные требования к природному газу коммунально-бытового назначения установлены как в действующей редакции ГОСТ 5542-2014 «Газ природный промышленного и коммунально-бытового назначения. Технические условия», так и в его актуализированной версии – ГОСТ 5542-2022.

ISO/CD TS 18222 Natural gas — Olfactory method for the evaluation of odour intensity (Природный газ. Ольфактометрический метод оценки интенсивности запаха)

Принятие стандарта ожидается в 2023 году.

ГОСТ 22387.5-2021 «Газ для коммунально-бытового потребления. Методы определения интенсивности запаха»

Контроль степени одоризации природного газа – точка отбора пробы

- **ГОСТ 22387.5-2021 8.1:** Отбор проб природного газа проводят в точке отбора пробы (далее – точке отбора) расположенной предпочтительно на ближайшем от узла одоризации газораспределительном пункте. Допускается проводить отбор проб природного газа в иных точках отбора при обеспечении полного испарения и перемешивания одоранта в потоке природного газа.
- **ИСО/ТС 16922:2002 «Природный газ. Руководство по одоризации» 7.3.3 :** Конструкция точки нагнетания должна обеспечивать равномерное распределение одоранта в газе. Полное смешение одоранта с газом должно происходить на расстоянии не менее 100 диаметров газопровода от точки ввода одоранта.
- **ГОСТ 34741-2021 6.6.1:** Контроль интенсивности запаха газа, подаваемого потребителям по сети газораспределения, осуществляют в ее конечных точках с периодичностью не реже 1 раза в 10 календарных дней.

Контроль одоризации следует проводить в конечных точках газораспределительной сети с выбором точек по согласованию с ГРО.

1. Для реализации приборных методов контроля одоризации необходимо:

- Применение одоранта постоянного состава (от 1 до 3 компонентов, отвечающих требованиям ИСО 13734:2013);
- Установление минимальной концентрации одоранта (компонентов одоранта) в газе, обеспечивающей «тревожный» уровень запаха (3 балла по ГОСТ 22387.5-2021);
- Разработка методов и отечественных средств измерения концентрации одоранта (компонентов одоранта);
- Включить норму по минимальному содержанию одоранта в ТР ЕАЭС 046/2018 и ГОСТ 5542.

2. Внести изменения в СТО Газпром 2-3.5-051-2006 в части нормы вводимого одоранта (9.7.2) и вместо конкретной нормы по этилмеркаптану (16 г на 1000 м газа) включить алгоритм расчета нормы с учетом состояния и протяженности распределительных сетей, состава одорируемого газа (содержания меркаптанов) и других влияющих факторов.

3. Разработать документ на основе ISO 13734 с применением терминологии, принятой в газовой отрасли.

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!