

Anna Huszał

Institut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Zastosowanie Gasodor[®] S-Free[®] w europejskich systemach nawaniania paliw gazowych w odniesieniu do powszechnie stosowanych nawaniaczy siarkowych

Celem prowadzonych przez Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy badań nad możliwością mieszanienia strumieni gazów nawonionych środkami o odmiennej charakterystyce zapachowej było określenie, spowodowanego mieszanieniem, zmian efektywności nawonienia wybranych gazów ziemnych. Badaniom poddano gazy nawonione przy użyciu powszechnie stosowanego w systemach gazowniczych środka zawierającego w swoim składzie siarkę (tetrahydrotiofen – THT) oraz alternatywnego bezsiarkowego środka nawaniającego o nazwie Gasodor[®] S-Free[®]. Badania laboratoryjne objęły szereg prób odorymetrycznych jakości zapachu ww. mieszanin gazów, prowadzonych w zależności od rodzaju stosowanego środka nawaniającego, stężeń nawaniaczy w gazie oraz rodzaju nawanianego gazu. Do określenia zmian skuteczności nawonienia zmieszanych strumieni gazów posłużyła analiza porównawcza efektu ich nawonienia w stosunku do nawonienia tych samych gazów za pomocą powszechnie stosowanego w Europie THT. W wyniku realizacji pracy scharakteryzowano zmiany jakości zapachowej mieszanin gazów ziemnych nawonionych różnymi środkami nawaniającymi, w kontekście zapewnienia bezpieczeństwa ich użytkowania.

Słowa kluczowe: nawanianie paliw gazowych, środki nawaniające, intensywność zapachu.

The application of Gasodor[®] S-Free[®] in European gas fuel odorization systems compared to commonly used sulfur gas odorants

The aim of the Oil and Gas Institute – National Research Institute studies, on the blending possibility of natural gas streams odorized with different odorants was to determine changes in the odor efficiency of selected natural gas mixtures. The research was conducted using gases odorized with sulfurous odorant commonly used in gas systems (tetrahydrothiophene – THT) and a sulfur-free alternative odorant called Gasodor[®] S-Free[®]. Laboratory studies included a series of odorimetry quality tests of aforementioned gas mixtures carried out depending on: the type of used gas odorants, odorants concentrations and the type of odorized natural gas. To determine changes in the odorizing efficiency of the mixed gas streams, comparative analysis of odorizing effect compared to the same gas odorization was applied using THT which is commonly used in Europe. As a result of studies the changes in the odor quality of natural gas mixtures, odorized by various means, was characterized, in the context of ensuring the safety of their use.

Key words: gas odorization, gas odorants, odour intensity.

Wprowadzenie

Do końca ubiegłego stulecia w Europie w praktykach nawaniania paliw gazowych dominowało używanie środków nawaniających zawierających związki siarki (tioetery i tiole). Przykładami organicznych związków siarki powszechnie stosowanych jako środki nawaniające są: tetrahydrotiofen

(THT), mieszanina merkaptanów czy mieszaniny tych substancji.

W 2001 roku na rynek niemiecki wprowadzono bezsiarkowy środek nawaniający pod nazwą handlową Gasodor[®] S-Free[®]. Jak dotąd jest on jedynym opracowanym i wdrożonym

do praktyki gazowniczej środkiem nawaniającym nie zawierającym w swym składzie związków siarki. Głównymi składnikami Gasodor® S-Free® są pochodne alkilowe kwasu akrylowego (akrylan metylu i etylu), stanowiące łącznie około 95% wagowych całkowitej masy nawaniacza. Dodatek trzeciego składnika, czyli alkilowej pochodnej pirazyny, służy wzmocnieniu zapachu mieszaniny [5].

Dokonując uogólnienia, można stwierdzić, że obecnie stosuje się w Europie dwie podstawowe grupy środków nawaniających, tj. na bazie związków siarki oraz beziarkowe [2]. Najczęściej używanym środkiem nawaniającym, zawierającym w swym składzie siarkę, jest tetrahydrotiofen (THT). Stosują go w 100% swoich sieci takie kraje jak np.: Holandia, Francja, Dania czy Polska [7]. Natomiast w Niemczech oprócz nawaniaczy zawierających związki siarki stosowane są również beziarkowe środki nawaniające [3].

Z uwagi na dążenia przemysłu gazowniczego do zharmonizowania zasad dotyczących nawaniania gazu na punktach połączenia systemów gazowych, w których stosowane są

różne środki nawaniające, ważne jest określenie zmian charakterystyki zapachowej mieszających się gazów. W literaturze fachowej znaleźć można wzmianki o podjętych w tym kierunku działaniach. Brak w nich jednak jednoznacznego określenia zapachowej jakości gazów, zawierających nawaniacze o odmiennej charakterystyce zapachowej, jak np. mieszaninę tetrahydrotiofenu (THT) i beziarkowego środka nawaniającego Gasodor® S-Free®.

Wobec braku tych informacji Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy podjął się określenia efektywności nawonienia gazów ziemnych przy zastosowaniu mieszanin gazów nawonionych Gasodor® S-Free® oraz THT. Program prac badawczych obejmował odorymetryczne badania laboratoryjne [6] efektywności nawonienia gazów w zależności od rodzaju stosowanej mieszaniny nawaniającej, stężeń nawaniaczy w gazie oraz rodzaju nawanianego gazu. W ramach realizacji pracy podjęto także próbę określenia charakteru zapachowego gazów nawonionych uzyskanymi mieszaninami nawaniaczy.

Przegląd dostępnych i stosowanych środków nawaniających oraz sposobów realizacji procesu nawaniania

Zgodnie z danymi Marcogazu [7] ponad 80% używanych w Europie środków nawaniających stanowią związki siarki, z czego procent zużycia tetrahydrotiofenu lub jego mieszanin z innymi związkami siarki przekracza poziom 70%.

Nawanianie gazu jest powszechnie stosowane w obrębie całej Europy, choć praktykowane jest na różnych poziomach sieci gazowej. W krajach takich jak Francja czy Irlandia nawanianie realizowane jest w systemie przesyłowym gazu przez odpowiednich Operatorów Systemu Przesyłowego (OSP), gdy tylko gaz przekracza granicę kraju [1]. W innych krajach, takich jak Holandia i Dania, gaz ziemny jest nawaniany przez danego OSP w punktach redukcji wysokiego do średniego ciśnienia gazu (oba segmenty sieci obsługiwane przez OSP) [1]. Ostatnią możliwością wprowadzania środka nawaniającego do sieci to punkty wejścia do systemu dystrybucyjnego (tzw. *city gate odorization*), stosowane np. w Niemczech i we Włoszech. W tym systemie nawanianie gazu prowadzi się w punktach połączeń sieci gazowych średniego ciśnienia (obsługiwanych przez OSP) oraz sieci dystrybucyjnych niskiego ciśnienia, eksploatowanych przez Operatorów Systemu Dystrybucyjnego (OSD).

Dla wszystkich stosowanych w Europie rozwiązań procesu nawaniania paliw gazowych, realizowanych przez poszczególne kraje europejskie, obowiązuje zasada, że stężenie środka nawaniającego w gazie powinno zapewnić mieszaninie tego gazu z powietrzem wymaganą przepisami intensywność zapachu gazu, np. w stopniu równym 2 (według przyjętej

skali intensywności zapachu). W przypadku gazu wysokometanowego norma ta odnosi się do mieszaniny gazu z powietrzem, w której stężenie gazu wynosi 1% (co odpowiada 20% dolnej granicy wybuchowości, DGW).

Dane z tablicy 1 obrazują rozkład stosowanych w Europie środków nawaniających oraz zakresy ich stężeń. Wśród używanych w Europie środków nawaniających dominuje THT (stosowany w blisko 90% ankietowanych państw, ze średnim rocznym zużyciem w wysokości około 65% w odniesieniu do wszystkich używanych środków nawaniających). Ze statystyk Marcogazu [7] wynika, że stosowanie beziarkowego środka nawaniającego Gasodor® S-Free® deklarują jedynie 2 spośród 18 ankietowanych państw europejskich (tj. stosowany jest on zaledwie w około 10% państw europejskich, ze średnim zużyciem na poziomie 1,7% w stosunku do środków nawaniających opartych na związkach siarki).

Średni poziom stosowanych w Europie stężeń poszczególnych rodzajów środków nawaniających, wynikający z ww. statystyk Marcogazu, jest następujący [7]:

- THT: 15÷30 mg/m³ (średnio około 20 mg/m³),
- merkaptany (w tym również ich mieszaniny z THT): 5÷15 mg/m³ (średnio 9 mg/m³),
- beziarkowe środki nawaniające (Gasodor® S-Free®): 10÷15 mg/m³ (średnio 13 mg/m³).

Z reguły stężenie środka nawaniającego w gazie oraz jego dawka wprowadzana do gazu dobierane są eksperymentalnie na drodze licznych pomiarów wykonywanych dla

Tablica 1. Charakterystyka środków nawaniających w systemach nawaniania gazu [7]

Kraj	Środek nawaniający	Procent zużycia [%]	Stosowany zakres stężeń min. – maks. [mg/m ³]	Średnie stosowane stężenie [mg/m ³]
Austria	THT	93	9,0 – brak	12 – 14
	Gasodor [®] S-Free [®]	2	8,0 – brak	10
	inne środki naw.	5	–	–
Belgia	THT	–	1,7 – 34	20
	TBM + IPM + NPM	–	5,4 – 7,1	6
Szwajcaria	THT	100	10 – 30	15 – 30
Czechy	THT	10	8 – 30	12
	TBM + DMS	90	5 – 30	10
Niemcy	THT	73	10 – 20	15 – 18
	THT + EA	–	8 – brak	11 – 15
	Gasodor [®] S-Free [®]	25	–	11 – 15
	inne środki naw.	2	8,8 – 16	–
Dania	THT	100	10,5 – brak	11 – 17
Grecja	THT	100	15 – 35	25
Hiszpania	THT	100	15 _{przesył} – brak	22
			18 _{dystrybucja} – brak	
Francja	THT	100	15 – 40	25
Węgry	THT + TBM	100	13 – 25	16
Irlandia	TBM + DMS	100	3 – 10	6
Włochy	THT	50	32 – brak	brak danych
	TBM + IPM + NPM	50	8 – brak	
	TBM + MES	–	3 – brak	
Holandia	THT	100	10 – 36	18
Polska	THT	100	nieokreślone	25
Portugalia	THT	100	8 – 40	24
Rumunia	EM	100	3 – 30	8
Słowacja	THT	99	8 – 40	18
	THT + TBM	1	2,1 – 15	7
Wielka Brytania	TBM	100	5 – 8	6
Norwegia	THT	100	12 – 15	brak danych

danego rodzaju gazu, określonego środka nawaniającego oraz ustalonej sieci gazowej. Parametry te dobierane są zgodnie z obowiązującymi w danym kraju wewnętrznymi przepisami prawnymi i normatywnymi.

Końcowy efekt nawonienia paliw gazowych w znacznej mierze uzależniony jest od ich jakości. Efektywność nawonienia paliw gazowych uwarunkowana jest wieloma różnorodnymi czynnikami, mogącymi nawet w sposób znaczący wpłynąć na charakter ich zapachu i zależność pomiędzy ostrzegawczym poziomem intensywności tego zapachu a zawartością w gazie środka nawaniającego. Do czynników tych należą: oddziaływanie cząsteczek środka nawaniającego z materiałami powierzchni wewnętrznej gazociągów, adsorpcja cząsteczek środka nawaniającego na ściankach gazociągów w warunkach wolnych przepływów, absorpcja środka nawaniającego przez substancje oleiste znajdujące się

w gazociągu, reakcje chemiczne środka nawaniającego, maskowanie zapachu środków nawaniających przez cięższe węglowodory, wymywanie środka nawaniającego przez kondensaty gazowe, zmiany temperatury, wielkości strumienia czy ciśnienia gazu.

Zmienność stężenia środka nawaniającego w sieci gazowej jest wielkością dynamiczną, towarzyszącą stale procesowi nawaniania gazu ze względu na właściwe przepływowi gazu stałe zmiany temperatury, ciśnienia i prędkości (wielkości strumienia). Zmiany te mogą prowadzić do znaczących strat środka nawaniającego w gazie, jednakże stopień intensywności zapachu gazu powinien być stały nawet przy 50% ubytku środka nawaniającego.

Skład gazu wysokometanowego jest względnie stały i poziom nawonienia tego gazu zależy głównie od parametrów technicznych związanych z jego przesyłem i dystrybucją.

Natomiast gazy zaazotowane różnią się zawartością metanu, węglowodorów wyższych oraz związków siarki. Do systemu przesyłu gazów zaazotowanych kierowane są gazy zmieszane z różnych złóż gazowych, stąd ich skład w systemie może się nawet znacząco zmieniać. Jest to o tyle ważne, że na efektywność nawaniania gazów zaazotowanych w istotny sposób wpływa ich skład.

Wpływ jakości paliw gazowych na efektywność ich nawonienia obrazują, zamieszczone w tabelicy 2, wartości minimalnego stężenia środka nawaniającego w gazie, gwarantujące uzyskanie mieszaniny tego gazu z powietrzem zapachu o charakterze ostrzegawczym. Są to dane literaturowe Niemieckiego Stowarzyszenia Przemysłu Gazowego i Wodnego DVGW [8]. Na ich podstawie, w oparciu o normy krajowe [11], wyliczono odpowiedni zakres dawek tych nawaniaczy wprowadzanych do gazu w instalacji nawaniającej, uzależniony od stosowanego współczynnika bezpieczeństwa (zależnie od kraju – od 1,5 do 4) i uwzględniający wielkość strat środka nawaniającego związanych z przesyłem i dystrybucją gazu.

Nawanianie paliw gazowych jest postrzegane jako ograniczenie dla handlu transgranicznego. Dotyczy to w głównej mierze takich państw jak np. Francja, gdzie nawanianie prowadzone jest w systemie przesyłowym, co może mieć potencjalny wpływ na przepływy transgraniczne gazu. Podobnie w Irlandii nawanianie gazu jest realizowane w systemie przesyłowym gazu, co uniemożliwia jego eksport do Wielkiej Brytanii, gdzie gaz nawoniany jest na stacjach redukcyjnych średniego ciśnienia.

Nawanianie gazów w systemie przesyłowym prowadzi do interoperacyjności systemu gazowego państwa w punktach granicznych z systemem przesyłowym państwa sąsiedniego.

W obrębie Unii Europejskiej stosowane są różne praktyki nawaniania gazu. Zwykle Operatorzy Systemu Przesyłowego (OSP) nie stosują nawaniania gazu w swoich sieciach przesyłowych (co jest bezpieczniejsze, gdyż zapewnia wyższy poziom integralności systemów), a środek nawaniający wprowadza się do gazu na poziomie sieci dystrybucyjnych.

Zgodnie z projektem Rozporządzenia Komisji Europejskiej nr D034450/03 z 2014 r. [9] operatorzy systemów przesyłowych zobligowani będą m.in. do opracowania najbardziej opłacalnej metody usunięcia ograniczenia spowodowanego nawanianiem, uwzględniając:

- (i) konwersję gazu w gaz bezwonny w sieci przesyłowej gazu wonnego lub jej części;
- (ii) ewentualny fizyczny przepływ gazu wonnego do sieci przesyłowej gazu bezwonnego lub jej części i wzajemnie połączonych systemów podporządkowanych;
- (iii) dopuszczalny poziom nawaniaczy we wzajemnie połączonych sieciach przesyłowych.

Wychodząc naprzeciw propozycjom Komisji Europejskiej w zakresie likwidacji ograniczeń transgranicznego przepływu gazu spowodowanych ich nawonieniem (pkt. (ii) i (iii)) Zakład Nawaniania Paliw Gazowych INiG – PIB podjął próbę określenia dopuszczalnego poziomu nawaniaczy we wzajemnie połączonych sieciach przesyłowych.

Tablica 2. Wartości minimalnych stężeń w gazie [8] oraz dawek środków nawaniających w zależności od rodzaju paliwa gazowego [11]

Rodzaj gazu	Dolna granica wybuchow. DGW [% (V/V)]	Minimalne stężenie w gazie [mg/m ³]			Dawka (min. – maks.) obliczona według [11] [mg/m ³]		
		THT	mieszanina merkaptanów	Gasodor [®] S-Free [®]	THT	mieszanina merkaptanów	Gasodor [®] S-Free [®]
Gaz wysokometanowy	4,0	10,0	3,8	8,8	15,0 – 40,0	5,7 – 15,2	13,2 – 35,2
Gaz zaazotowany L	5,0	8,0	3,0	7,0	12,0 – 32,0	4,5 – 12,0	10,5 – 28,0
Metan	4,4	9,1	3,4	8,0	13,7 – 36,4	5,1 – 13,6	12,0 – 32,0
Propan	1,7	23,5	8,8	20,6	35,3 – 94,0	13,2 – 35,2	30,9 – 82,4

Badania w INiG – PIB zmian charakteru i intensywności zapachu mieszanin gazów ziemnych nawonionych THT i Gasodor[®] S-Free[®]

Pochodne akrylowe, będące głównymi składnikami Gasodor[®] S-Free[®], posiadają odmienną charakterystykę zapachową od nawaniaczy „siarkowych”. Nie dla wszystkich odbiorców gazu jego zapach po nawonieniu Gasodor[®] S-Free[®] jest jednoznacznie kojarzony z zapachem ulatniającego się gazu.

Z uwagi na odmienny charakter zapachu Gasodor[®] S-Free[®] w stosunku do powszechnie stosowanego THT

oraz w kontekście dążenia do harmonizacji rynku gazu w Europie, podjęto badania oceny charakterystyki zapachowej mieszanin gazów nawonionych obydwoma rodzajami nawaniaczy.

Do badań wytypowano gazy ziemne reprezentatywne dla systemu gazów rozprowadzanych gazociągami na obszarze Europy, tj. gaz wysokometanowy grupy E (oznaczony

jako E_{import}) oraz gazy zaazotowane: L_s i L_w . Dominują one również w krajowym systemie dystrybucji gazów.

Dla każdego z badanych gazów przygotowano metodą objętościową mieszaniny THT/gaz badany i Gasodor[®]/gaz badany o poziomie nawonienia odpowiadającym średniemu poziomowi nawonienia gazów stosowanemu na terenie Europy [4, 7].

Sporządzono trzy mieszaniny robocze THT/gaz badany, w których stężenie THT w gazie mieściło się w granicach $20 \div 25 \text{ mg/m}^3$, oraz trzy mieszaniny robocze Gasodor[®]/gaz badany, w których stężenie Gasodor[®] S-Free[®] w gazie mieściło się w granicach $15 \div 18 \text{ mg/m}^3$. Stężenia nawianiaczy w mieszaninach oznaczono metodą chromatografii gazowej, opisaną w pracy INiG – PIB [4]. Wyjściowe mieszaniny robocze poddano zmieszaniu w odpowiednich proporcjach objętościowych, otrzymując mieszaniny gazów o następującym składzie:

- THT/ E_{import} : Gasodor[®] S-Free[®]/ E_{import} 10:1,
- THT/ E_{import} : Gasodor[®] S-Free[®]/ E_{import} 5:1,
- THT/ E_{import} : Gasodor[®] S-Free[®]/ E_{import} 1:1,
- THT/ E_{import} : Gasodor[®] S-Free[®]/ E_{import} 1:5,
- THT/ E_{import} : Gasodor[®] S-Free[®]/ E_{import} 1:10,
- THT/ L_s : Gasodor[®] S-Free[®]/ L_s 10:1,
- THT/ L_s : Gasodor[®] S-Free[®]/ L_s 5:1,
- THT/ L_s : Gasodor[®] S-Free[®]/ L_s 1:1,
- THT/ L_s : Gasodor[®] S-Free[®]/ L_s 1:5,
- THT/ L_s : Gasodor[®] S-Free[®]/ L_s 1:10,
- THT/ L_w : Gasodor[®] S-Free[®]/ L_w 10:1,
- THT/ L_w : Gasodor[®] S-Free[®]/ L_w 5:1,
- THT/ L_w : Gasodor[®] S-Free[®]/ L_w 1:1,
- THT/ L_w : Gasodor[®] S-Free[®]/ L_w 1:5,
- THT/ L_w : Gasodor[®] S-Free[®]/ L_w 1:10.

Uzyskano w ten sposób założony w badaniach zakres potencjalnych proporcji mieszania się strumieni gazów nawonionych dwoma różnymi środkami nawianiaczowymi.

Badania oceny zapachu mieszanin gazów nawonionych prowadzono metodą odorymetryczną [1]. W pomiarach odorymetrycznych brali udział eksperci INiG – PIB.

Pomiary odorymetryczne wykonano w następujący sposób:

- określono najmniejsze stężenie badanego gazu w mieszaninie z powietrzem ($X_{g,\text{min}}$), wyrażone w % (V/V), przy którym mieszanina ta miała zapach ostrzegawczy,
- określono stopień intensywności zapachu gazu, gdy jego stężenie w mieszaninie z powietrzem wynosiło odpowiednio dla grupy gazu: 1,0% (V/V), 1,2% (V/V) lub 1,3% (V/V).

Na podstawie wyników pomiarów obliczono dla każdego z badanych gazów (według wytycznych zawartych w standardzie ST-IGG-0704:2014 [11]) minimalne stężenie ostrzegawcze THT w gazie oraz odpowiadające mu wartości dawek THT wprowadzanych do gazu w instalacji nawianiaczej.

Pomiary prowadzono z zachowaniem wymagań *Rozporządzenia Ministra Gospodarki z 2010 r. w sprawie warunków funkcjonowania systemu gazowego* [10]. Pomiaru zapachu nawonionych próbek gazowych dokonywano dla określonego w rozporządzeniu stężenia gazu w mieszaninie z powietrzem, wynoszącego odpowiednio:

- 1,0% (V/V) – dla gazu wysokometanowego grupy E,
- 1,2% (V/V) – dla gazu zaazotowanego podgrupy L_w ,
- 1,3% (V/V) – dla gazu zaazotowanego podgrupy L_s .

Modyfikacje charakteru i intensywności zapachu gazów nawonionych poddawanych mieszanin zobrazowano poprzez zmiany wartości minimalnego stężenia środka nawianiaczego (MS) w uzyskanej mieszaninie gazów. Ze względu na powszechność stosowania THT zmiany jakości zapachu przedstawiono w postaci zmian wartości MS uzyskanych dla tego właśnie nawianiacza. Wybrane wyniki badań, obrazujące wpływ mieszania strumieni gazów nawonionych odmiennymi środkami nawianiaczowymi na charakter zapachu mieszanin, przedstawiono graficznie na rysunkach 1 i 2.

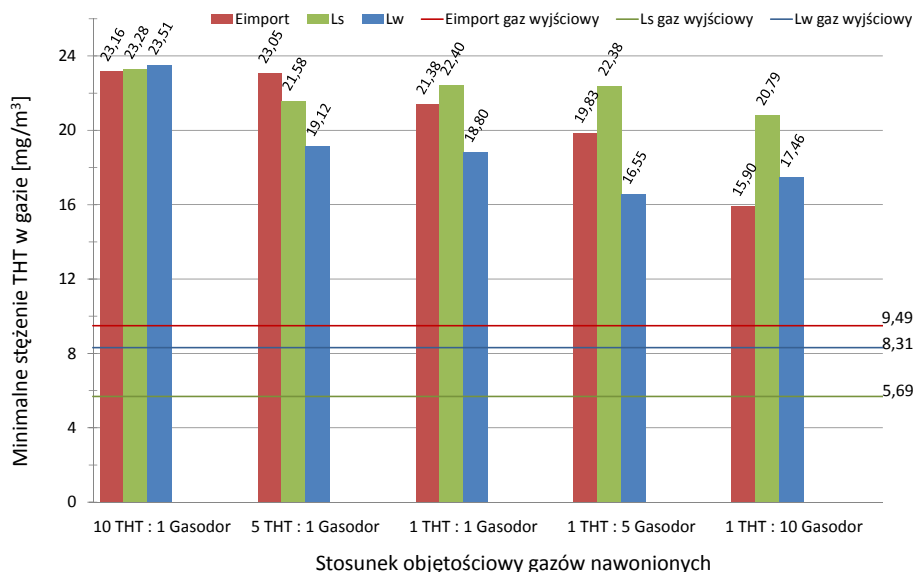
Badania bezpośrednie intensywności zapachu mieszanin gazów nawonionych dwoma odmiennymi środkami nawianiaczowymi wykazały spadek intensywności zapachu uzyskanych mieszanin w stosunku do intensywności zapachu gazów wyjściowych. Spadek ten przekłada się na wzrost wartości minimalnego stężenia nawianiaczy w uzyskanej mieszaninie, które z definicji powinno zapewnić uzyskanie zapachu ostrzegawczego mieszaninie tego paliwa z powietrzem, w której stężenie gazu jest równe stężeniu alarmowemu.

Wyznaczone dla THT zmiany wartości MS w badanych mieszaninach THT/gaz : Gasodor[®] S-Free[®]/gaz przedstawiono na rysunku 1. Jako wartości odniesienia przyjęto wyznaczone eksperymentalnie poziomy minimalnych stężeń ostrzegawczych THT w badanych gazach wyjściowych, które wynosiły:

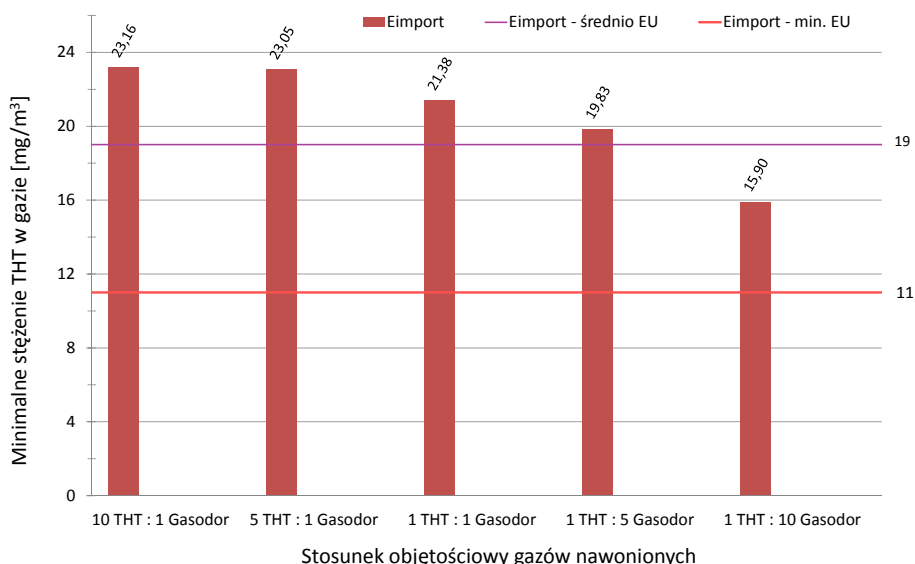
- MS_{THT} dla gazów grupy E – z importu = $9,49 \text{ mg/m}^3$,
- MS_{THT} dla gazów podgrupy L_s = $5,69 \text{ mg/m}^3$,
- MS_{THT} dla gazów podgrupy L_w = $8,31 \text{ mg/m}^3$.

Na przykładzie gazu wysokometanowego przedstawiono odniesienie wartości eksperymentalnych minimalnych stężeń ostrzegawczych THT dla ww. mieszających się strumieni gazów nawonionych ze stosowaną w Europie praktyką nawaniania (według danych z raportu Marcogazu [7]). Odniesienie to przedstawia rysunek 2.

Zestawienie wartości minimalnych stężeń THT w gazach nawonionych wyłącznie THT, z wyznaczonymi eksperymentalnie wartościami minimalnych stężeń THT w mieszaninach gazów nawonionych THT i Gasodor[®] S-Free[®] (w odpowiednich stosunkach objętościowych) dowodzi niekorzystnego wpływu drugiego z wymienionych nawianiaczy na charakter zapachu gazu nawonionego THT.



Rys. 1. Wartości minimalnych stężeń THT dla mieszanin gazów nawonionych THT i Gasodor® S-Free® wyznaczone w INiG – PIB [4] dla gazów: wysokometanowego (kolor czerwony), zaazotowanego L_s (kolor zielony), zaazotowanego L_w (kolor niebieski),



Rys. 2. Wartości minimalnych stężeń THT dla gazu wysokometanowego wyznaczone w INiG – PIB [4] dla mieszanin gazów nawonionych THT i Gasodor® S-Free® vs. stosowane w Europie [7]

Oslabienie bądź tłumienie zapachu THT przez Gasodor® S-Free® skutkuje koniecznością zastosowania wyższych dawek THT w gazie (niezależnie od jego rodzaju), który miałby się mieszać z gazem nawonionym beziarkowym środkiem nawaniającym Gasodor® S-Free®. Wpłyne to bardzo niekorzystnie na ekonomikę prowadzenia procesu nawaniania gazów.

Np. na zapach gazu wysokometanowego nawonionego THT niekorzystnie wpływa jego mieszanie z gazem nawonionym Gasodor® S-Free®, powodując tłumienie zapachu uzyskanej mieszaniny gazów. Wyniki badań wskazują, że już niewielkie ilości Gasodor® S-Free® (stężenie na poziomie 1,7÷3,0 mg/m³) powodują silne tłumienie zapachu mieszaniny, w której stężenie THT wynosi około 20 mg/m³.

Intensywność zapachu tych mieszanin (THT/E_{import} : Gasodor® S-Free®/E_{import} 10:1 oraz THT/E_{import} : Gasodor® S-Free®/E_{import} 5:1) ulega obniżeniu o 2 stopnie (z 2,8 i 3,0 dla gazów wyjściowych nawonionych pojedynczymi nawoniaczami do 1,0 dla mieszanin obu nawonionych gazów według skali z ST-IGG-0704:2014 [11]).

Tym samym już niewielkie ilości Gasodor® S-Free® w gazie nawonionym THT w stopniu spełniającym wymagania w zakresie jakości zapachu (wymagany zapach o charakterze ostrzegawczym [10]) powodują, że gaz ten tych wymogów nie spełnia, mimo że stężenie THT w końcowej mieszaninie wynosi 19,0÷20,7 mg/m³. Należy zaznaczyć, że minimalne stężenie THT w gazie wysokometanowym, gwarantujące

zapach ostrzegawczy jego mieszaninie z powietrzem, w której stężenie gazu równe jest 20% DGW, wynosi zaledwie 9,49 mg/m³. Z badań INiG – PIB wynika również, że THT

ma nieco mniejszy wpływ na zapach Gasodor[®] S-Free[®] [4]. Chociaż i w tym przypadku obserwuje się spadek intensywności zapachu mieszaniny końcowej.

Podsumowanie

Z przedstawionego na rysunkach 1 i 2 zestawienia wynika, że mieszanie strumieni gazów nawonionych THT i Gasodor[®] S-Free[®] pociąga za sobą konieczność znacznego zwiększenia dawek THT, które należy wprowadzić do gazu w instalacji nawaniającej, aby mieszanina gazów uzyskała zapach o charakterze ostrzegawczym przy wymaganym stężeniu gazu w mieszaninie z powietrzem. Z badań INiG – PIB wynika, że w zależności od grupy gazu dawki te musiałyby ulec 2-krotnemu (gaz wysokometanowy) lub nawet 4-krotnemu (gaz L_s) zwiększeniu w stosunku do

dawek wyznaczonych eksperymentalnie dla gazów nawonionych tylko THT.

Z kolei w stosunku do średniego poziomu dawki THT stosowanej w Europie, dawki THT w gazie poddawanym mieszanemu z gazem nawonionym Gasodor[®] S-Free[®] musiałyby w przypadku gazu wysokometanowego zostać zwiększone około 1,2-krotnie.

Potwierdza to niekorzystny wpływ mieszania gazów nawonionych środkami o odmiennej charakterystyce zapachowej na jakość i charakter ich zapachu.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2015, nr 10, s. 761–767

Artykuł nadesłano do Redakcji 26.11.2014 r. Zatwierdzono do druku 6.05.2015 r.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Badania charakterystyki zapachowej gazów ziemnych nawonionych mieszaninami beziarkowych środków nawaniających i tetrahydrotiofenu* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr archiwalny: DK-4100-4/14, nr zlecenia: 0004/WN/14.

Literatura

- [1] Butenko A.: *Odorization of natural gas versus odorization of biomethane: does equal legal treatment of biomethane on EU and Dutch national levels translate into the same odorization regime?* 5th Biental ECPR Conference on Regulatory Governance between Global and Local, Barcelona 2014, <http://reggov2014.ibei.org/bcn-14-papers/18-173.pdf> (dostęp: czerwiec 2014).
- [2] Cagnon F.: *New Methodologies to Help Natural Gas Odorization*. International Gas Union Research Conference, 2011.
- [3] Graf F.: *Current developments in the odorization of natural gas in Germany*. International Gas Union Research Conference, Paryż 2008.
- [4] Huszał A.: *Badania charakterystyki zapachowej gazów ziemnych nawonionych mieszaninami beziarkowych środków nawaniających i tetrahydrotiofenu*. Praca INiG – PIB, Warszawa 2014, nr. archiwalny DK-4100-4/14.
- [5] Huszał A.: *Stabilność Gasodor[™] S-Free[™] w instalacjach i urządzeniach nawaniających oraz jego oddziaływanie na materiały stosowane w gazownictwie*. Nafta Gaz 2010, nr 12, s. 1162–1168.
- [6] Lisman Sz., Huszał A.: *Dostosowanie prototypu przystawki odorymetrycznej sprężonej z chromatografem gazowym do badania zapachowej jakości gazów*. Nafta-Gaz 2015, nr 3, s. 190–194.
- [7] Marcogaz GI-OD-09-04: *Natural Gas odourisation practices in Europe*, 2.10.2012, <http://www.marcogaz.org/> (dostęp: grudzień 2013).
- [8] Pritsching K.: *Odorierung*. Wyd. 3, Vulkan Verlag 2010.

Akty prawne i normatywne

- [9] *Commission Regulation (EU) establishing a Network Code on Interoperability and Data Exchange Rules*, D034450/03, draft, 2014.
- [10] *Rozporządzenie Ministra Gospodarki z 2 lipca 2010 r. w sprawie szczegółowych warunków funkcjonowania systemu gazowego* (Dz. U. z 2010 roku nr 133, poz. 891).
- [11] ST-IGG-0704:2014 *Nawanianie paliw gazowych. Kontrola nawaniania paliw gazowych metodami odorymetrycznymi*.



Dr Anna HUSZAŁ
 Adiunkt; kierownik Zakładu Nawaniania Paliw Gazowych.
 Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
 ul. Lubicz 25 A
 31-503 Kraków
 E-mail: huszal@inig.pl