

Anna Huszał

*Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

## Nawanianie paliw gazowych gwarancją ich bezpiecznego użytkowania

Nawanianie podobnie jak wiele innych procesów technologicznych stale ewoluuje. Dzięki szybko rozwijającej się technologii pojawiają się coraz doskonalsze narzędzia służące do realizacji tego procesu, wliczając w to również nadzór nad nim. Stały rozwój w obszarze nawaniania jest bardziej efektywny, jeżeli istnieje ścisła współpraca między przemysłem gazowniczym dbającym na co dzień o bezpieczeństwo użytkowania gazów sieciowych (co gwarantuje oczywiście ich nawanianie) i nauką zapewniającą narzędzia i ułatwiającą ich aplikacje. Obecnie w Polsce proces nawaniania jest ustabilizowany oraz prowadzony na odpowiednio wysokim poziomie. Przyjęte zostały międzynarodowe standardy w tym zakresie. Artykuł przybliży historię nawaniania gazów, ze szczególnym uwzględnieniem warunków krajowych.

Słowa kluczowe: nawanianie paliw gazowych, środki nawaniające, zapach.

### Fuel gases odorization as a security measure

Due to rapid advancement in technology, more and more precise apparatuses are being developed to aid odorization, including the supervision of the process. Stable progress in odorization is more effective through close cooperation between the gas industry, which ensures safe use of the gas mains – obviously including its odorization – and science which provides the tools and facilitates the process. Currently, the deodorization process in Poland seems to be stabilized in practice and conducted at a sufficiently high level. International standards are adopted in this regard. The following article discusses the history of gas odorization, in particular domestic conditions.

Key words: gas odorization, gas odorants, odor.

### Rola nawaniania paliw gazowych w ich bezpiecznym użytkowaniu

Nawanianie paliw gazowych jest od dawna powszechnie stosowanym w praktyce ogólnoswiatowym sposobem zapewniania bezpieczeństwa ich użytkowania. Znaczenie nawaniania gazu wiąże się przede wszystkim z faktem, że to właśnie zapach jest jedyną cechą paliwa, która może być w łatwy sposób rozpoznana przez użytkownika w sytuacji zagrażającej jego zdrowiu i życiu.

Światowa historia nawaniania gazu sięga początków XIX wieku. Pierwotnie nie było ono zbyt popularne i w pełni doceniane, z jednej strony z uwagi na niszowe wówczas zastosowanie gazu i brak namacalnych skutków niewystępowania charakterystycznej woni, z drugiej zaś – ze względu na rodzaj stosowanego paliwa.

W Europie w początkach XIX wieku, gdy branża gazownicza była jeszcze we wczesnej fazie swojego rozwoju, w celach oświetlania domów i ulic oraz na potrzeby grzew-

cze produkowano tzw. gaz miejski. Pochodził on ze zgazowania węgla i zawierał w swoim składzie duże ilości wodoru i tlenu węgla, a także związków odorotwórczych, takich jak: smoła, benzol, amoniak, naftalen czy związki siarki (zwłaszcza siarkowodór). Z natury posiadał on pożądany „gazowy” zapach, alarmujący użytkownika o powstałych nieszczelnościach i uchodzeniu gazu.

Rola nawaniania gazu rosła wraz ze wzrostem zużycia gazu ziemnego, wypierającego gaz miejski. Nawanianie nie jest jednak wynalazkiem epoki gazu ziemnego, który po głębokim oczyszczeniu charakteryzowany jest jako gaz całkowicie bezwonny. Pierwsza wzmianka o nawanianiu gazu (poprzez dodatek substancji zapachowej do gazu wodnego) pochodzi z 1800 r. W niemieckim Wiesbaden używano wówczas merkaptanu etylowego w celu uzyskania przez gaz wodny zapachu „gazowego” przypisywanego gazowi miej-

skiemu [16]. Pod koniec XIX wieku zaczęto nawaniać gaz również w Austrii. Od roku 1888 gazownia w Leeds stosowała nawanianie gazu wodnego, do czego skłoniła ją wzrastająca ilość wypadków śmiertelnych zatrucia gazem świetlnym. Mieszanie gazów węglowego, wodnego i generatorowego doprowadziło nie tylko do zmiany składu chemicznego wiedeńskiego gazu świetlnego (wzrost zawartości tlenu węgla do ponad 15%), ale również – do zmiany jego charakterystycznego zapachu. Tak wysoka zawartość tlenu węgla, przy równoczesnej zmniejszonej wyczuwalności zapachu gazu, była przyczyną wzrostu liczby nieszczęśliwych wypadków i w konsekwencji zapoczątkowała rozwój nawaniania [11].

Gaz ziemny, pomimo iż w przeciwieństwie do gazu miejskiego (tablica 1) jest pozbawiony charakterystycznej, niedającej się z niczym innym pomylić woni, to jednak podobnie jak on tworzy z powietrzem, w odpowiednich proporcjach, mieszaniny wybuchowe. Stąd wynika podstawowa idea zabiegu nawaniania, którą jest zaalarmowanie, czyli ostrzeżenie użytkownika gazu niewyposażonego w żadne przyrządy pomiarowe, a dysponującego jedynie swoimi zmysłami, przed grożącym mu niebezpieczeństwem.

Polskie gazownictwo przeszło długą drogę od pojedynczych rozproszonych gazowni węglowych do scentralizowanego wielkiego przemysłu gazowniczego. Dzieje gazownictwa w Polsce zaczynają się dopiero w drugiej połowie XIX wieku i stanowią chlubną kartę w przemysłowej historii Europy. Początkowo gaz przeznaczony dla odbiorców indywidualnych, instytucjonalnych czy przemysłowych produkowano z węgla przerabianego w zlokalizowanych w pobliżu dużych miast gazowniach. Z czasem ta uciążliwa dla miast produkcja gazu została zastąpiona gazem ziemnym, wydobywanym ze złóż naturalnych. Od połowy XX wieku zaczęto używać tzw. gazu miejskiego powstałego przez zmieszanie gazu węglowego i gazu ziemnego „rozcieńczonego” gazem mieszanym. Gaz ziemny na szeroką skalę zaczęto stosować dopiero w latach 70. XX wieku [15].

Do europejskiej praktyki przemysłowej nawanianie gazu wprowadzono na większą skalę w latach 60. ubiegłego wieku. W Polsce w tamtym okresie nawanianie prowadzono je-

dynie lokalnie, głównie na Podkarpaciu. W krajowym gazownictwie wzrost roli nawaniania gazów związany był nierozdzielnie zarówno ze wzrostem importu gazu ziemnego ze Wschodu, jak również z intensyfikacją wydobycia tego surowca ze źródeł krajowych. W literaturze fachowej z połowy lat 30. XX wieku pisano: *Gaz ziemny jest rozprowadzany daleko i oddany szerokiej rzeszy publiczności do użytku. Bezpieczeństwo urządzeń gazowych jest wobec tego dzisiaj palącym problemem. Częste wypadki (Boryslaw, Lwów, Gdynia, Stryj, Stanisławów, Warszawa) obudziły opinię publiczną i uwagę konsumentów. Coraz liczniejsze głosy domagają się środków ochronnych* [1].

Polska w odróżnieniu od innych krajów europejskich nie posiada długiej historii nawaniania gazów. Pierwsze wzmianki podkreślające rolę nawaniania w bezpieczeństwie użytkowania gazu znaleźć można w literaturze z początku lat 30. ubiegłego wieku [11]. Jako pierwsza nawanianie gazu ziemnego zastosowała w 1913 r. gazownia miejska w Drohobyczu. Niestety wówczas nawanianie nie było jeszcze obowiązkowe dla wszystkich zastosowań gazu [26]. Wprowadzenie nawaniania na szeroką skalę przypada dopiero na początek lat 70. ubiegłego wieku.

Praktykę nawaniania w przemyśle gazowniczym od wczesnych lat 50. XX wieku wspomaga swoją pracą badawczą Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy (INiG – PIB) – dawniej jako Centralne Laboratorium Gazownictwa, Instytut Gazownictwa oraz Instytut Górnictwa Naftowego i Gazownictwa. Przez lata pracownicy Instytutu wspierali rozwój przemysłowej praktyki nawaniania gazów, dzieląc się swoją wiedzą i zdobywanymi na podstawie badań własnych doświadczeniami. Uczestniczyli w opracowaniu i doborze środków nawaniających, testowaniu i wyborze odpowiednich urządzeń nawaniających, zarówno zagranicznych, jak i krajowych, wdrażaniu do praktyki „nowych” nawaniaczy – aż po tworzenie norm i standardów obejmujących całość zagadnień związanych z problematyką nawaniania gazów. Pracownicy Instytutu są pomysłodawcami i twórcami produkowanego na potrzeby przemysłu procesowego analizatora chromatograficznego do kontroli procesu nawaniania

Tablica 1. Porównanie gazów sieciowych [14, 20]

Rodzaj gazu	Główne składniki	Podstawowe nośniki zapachu w gazie nienawonionym	Granice wybuchowości [% obj.]	
			dolna	górna
Gaz miejski	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO, N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>	benzol, amoniak, naftalen, związki siarki, n-heptan, cyklopentadien, cykloheksan, styren, inden	5,3	40
Gaz węglowy	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> , CO, N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>	benzen, toluen, ksylen, cykloheksan, styren, disiarczki węgla, inden	4,3	40
Gaz ziemny wysokometanowy	CH <sub>4</sub>	brak	4,9	15

o nazwie ANAT-M, jak również nowatorskiego urządzenia do pomiaru zapachu gazu nawonionego – przystawki odometrycznej do chromatografu gazowego INiG – PIB [9].

### Po co nawaniamy? Jaka jest różnica między nawaniaczem, nawanialnią i nawanianiem?

Co właściwie oznacza pojęcie „zapach”? Jest to woń lub – według definicji encyklopedycznej – wrażenie zmysłowe wywołane pobudzeniem receptorów węchowych przez lotne substancje chemiczne. Węch jest jednym z naszych pięciu zmysłów, takich jak: smak, dotyk, wzrok czy słuch. Jak byśmy się czuli, gdybyśmy utracili jeden z tych zmysłów, przykładowo zmysł powonienia, częściowo stanowiący o jakości naszego życia? Węch służy nam np. do identyfikacji środków żywności lub opisanego swojego otoczenia, lub też do zidentyfikowania pozostawionych przez zapach śladów.

Zanim udzieli się odpowiedzi na pytanie, które związki mogą być zasadniczo stosowane do nawaniania gazu, należy przypomnieć raz jeszcze, dlaczego proces nawaniania gazów powinien być i jest w ogóle stosowany.

Proces nawaniania gazu ma na celu umożliwienie zwykłym użytkownikom – odbiorcom gazu, którzy poza swoimi pięcioma zmysłami nie dysponują żadnymi innymi przyrządami pomiarowymi, wykrycie jego ewentualnego wycieku. Jest to możliwe wyłącznie dzięki charakterystycznemu zapachowi odpowiednio dobranych związków chemicznych. W ciągu ostatnich 40 lat dostawy gazu ziemnego ulegały zmianom, pociągając za sobą wzrost roli procesu ich nawaniania.

W ogólnościowej praktyce gazowniczej jednym z ważniejszych wymagań dotyczących jakości gazów ziemnych dostarczanych z sieci rozdzielczej jest zapewnienie właściwego poziomu ich nawonienia, umożliwiającego wykrycie niekontrolowanych upływów gazów z sieci, instalacji czy wreszcie z urządzeń gazowych. Obowiązuje powszechnie reguła, że gaz musi być wykryty przez każdego jego użytkownika, gdy jego stężenie w powietrzu nie przekracza 1/5 wartości stężenia odpowiadającego dolnej granicy wybuchowości nawanianego gazu.

Krajowe przepisy obowiązujące w tym zakresie nie odbiegają od trendów europejskich (zestawienie w tablicy 2 [10]). Paliwa gazowe rozprowadzane w sieci dystrybucyjnej muszą być zgodne z *Rozporządzeniem Ministra Gospodarki z 2 lipca 2010 r. w sprawie szczegółowych warunków funkcjonowania systemu gazowego* [25] w sposób ciągły nawaniane w takim zakresie, żeby przy niekontrolowanym ulatnianiu się gazu powstała mieszanina gaz–powietrze wykazywała zapach określany jako „wyraźnie wyczuwalny” (pełniąc rolę ostrzegawczą przed groźącym niebezpieczeństwem). Intensywność zapachu paliw gazowych, zgodnie z krajowymi regulacjami prawnym [25] i normatywnymi [21, 22], sta-

Ponadto pracownicy INiG – PIB opracowali i wdrożyli metodę wytwarzania wzorców gazowych wykorzystywanych w kontroli nawaniania gazów.

nowi jeden z ich podstawowych standardów jakościowych.

Proces nawaniania nie jest tylko ciekawym przypadkiem, ale powszechną praktyką. Ponowne zwrócenie większej uwagi na ten proces, zarówno w kraju jak i za granicą, jest prawdopodobnie związane z dążeniami do integracji europejskiego rynku gazu, co wymaga harmonizacji jakości gazu wysokometanowego w obrębie całej Unii Europejskiej. Odsetek dwukierunkowych wzajemnych połączeń międzysystemowych w Europie wzrósł z 24% wszystkich punktów odnotowanych w 2009 r. do prawie 40% w 2014 r. [18]. Oznacza to, że przepływ gazu w co drugim transgranicznym punkcie połączeń międzysystemowych można odwrócić. Nawanianie paliw gazowych jest postrzegane w tym przypadku jako ograniczenie dla handlu transgranicznego.

Skutki braku nawaniania gazu są niestety tragiczne. Do najpoważniejszego wypadku w historii, spowodowanego brakiem zapachu gazu, doszło 18 marca 1937 r. w miejscowości New London w stanie Teksas, USA. W tamtejszej szkole zginęło wówczas w wyniku wycieku nienawonionego gazu i jego wybuchu około 295 uczniów i nauczycieli. Ostateczny bilans wzrósł w kolejnych dniach po tragedii do ponad 310 ofiar. W konsekwencji w ciągu kilku tygodni od dnia katastrofy władze stanu Teksas przyjęły ustawę nakazującą dodawanie do gazu ziemnego, który wcześniej był bezwonny i przez to niewyczuwalny, środków zapachowych [13].

Wypadki (sporadyczne) spowodowane nieodpowiednim nawonieniem gazu lub zanikiem jego zapachu zdarzały się również w Polsce. 15 lutego 1979 r. w budynku banku PKO w Warszawie, znajdującym się na skrzyżowaniu ulicy Marszałkowskiej i Alei Jerozolimskich, wybuch gazu spowodował potężne zniszczenia budowlane i był przyczyną śmierci 49 osób oraz zranienia kolejnych 135. Prawdopodobną przyczyną wypadku było uszkodzenie pobliskiego gazociągu (w budynku nie było instalacji gazowej) w wyniku prac konserwatorskich. Gaz mógł przedostać się do budynku banku przez kanał instalacji telekomunikacyjnej. Eksperti orzekli, że uchodzenie gazu nad powierzchnię ziemi utrudniała gruba warstwa zalegającego śniegu (tzw. zima stulecia), a bardzo niska temperatura powietrza mogła być przyczyną wykroplenia się substancji zapachowej, ostrzegającej o ulatnianiu się gazu. Wybuch niewyczuwalnego wewnątrz budynku gazu mogło zainicjować zwarcie w instalacji elektrycznej [17]. Kolejny wypadek miał miejsce w gdańskiej dzielnicy Wrzeszcz w 1995 r. [19]. Potężna eksplozja gazu

Tablica 2. Przegląd przepisów europejskich w zakresie nawaniania gazów [10]

Kraj	Wymagany prawnie parametr kontrolny	Przepisy prawne i normatywne	Kontrola nawaniania	
			częstotliwość: ciągła (Ci) okresowa (O)	parametr kontrolny
Austria	TAK	ÖVGW G 79 EN ISO 13734	O	$c_{\text{naw.}}$
Belgia	NIE	zalecenia Synergrid 2000.50.32	O	$c_{\text{naw.}}/I$
Szwajcaria	TAK 10 mg THT/m <sup>3</sup>	SVGW G 11	O	$c_{\text{naw.}}$
Czechy	TAK <sup>1</sup> $I = 3$	TPG 918 01 TPG 905 01 (kodeksy sieci)	O	$c_{\text{naw.}}/I$
Niemcy	TAK 10 mg THT/m <sup>3</sup> 8 mg SF/m <sup>3</sup> 3 mg MS/m <sup>3</sup>	DVGW G 280-1 EN ISO 13734	Ci/O	$c_{\text{naw.}}/I$
Dania	TAK 10 mg THT/m <sup>3</sup> 4 mg MS/m <sup>3</sup>	DVGW G 280 GR-A (Danish Gas Code)	O	$c_{\text{naw.}}$
Grecja	TAK 15 mg THT/m <sup>3</sup>	przepisy krajowe GG 1712/2006	O	$c_{\text{naw.}}$
Hiszpania	TAK <sup>1</sup> $I$	NTGS (instrukcje ruchu i eksploatacji sieci) dekret królewski 919/2006	Ci/O	$c_{\text{naw.}}$
Francja	TAK <sup>1</sup> $I$	RSDG 10 z 29.06.2006 dekret nr 2004-251 z 19.03.2004	Ci (przesył) O (dystryb.)	$c_{\text{naw.}}$
Węgry	TAK	standard MSZ-09-74.0011-5:1984	Ci/O	$c_{\text{naw.}}$
Irlandia	TAK <sup>1</sup> $I = 2$	Gas Act	Ci/O	$c_{\text{naw.}}$
Włochy	TAK <sup>2</sup>	UNI CIG 7133 dyrektywa AEEG 120/08	O	$c_{\text{naw.}}/I$
Holandia	TAK <sup>1</sup> $I$	NEN 1059, NEN 1091	O	$c_{\text{naw.}}$
Polska	TAK <sup>1</sup> $I$	Dz. U. z 2010 r. (133/89) PN-C-04751:2011 PN-C-04753:2011	Ci/O	$c_{\text{naw.}}/I$
Portugalia	TAK <sup>1</sup> $I$	przepisy OSP REN Gasodutos DVGW G 280	Ci/O	$c_{\text{naw.}}$
Rumunia	TAK <sup>1</sup> $I = 2$	standardy: SR 13406 SR 3317	O	$c_{\text{naw.}}/I$
Słowacja	TAK 8 mg THT/m <sup>3</sup>	standard techniczny: TPP 918 01	Ci/O	$c_{\text{naw.}}/I$
Wielka Brytania	TAK <sup>1</sup> $I = 2$	przepisy bezpieczeństwa 1996	Ci/O	$c_{\text{naw.}}/I$
Norwegia	TAK	brak danych	O	$c_{\text{naw.}}$

Symbole:

$c_{\text{naw.}}$  – stężenie środka nawaniającego w gazie,

$I$  – intensywność zapachu gazu,

SF – beziarkowy środek nawaniający Gasodor® S-Free®,

MS – merkaptany,

THT – tetrahydrotiofen.

<sup>1)</sup> Stężenie środka nawaniającego w gazie powinno zapewnić wymaganą intensywność zapachu gazu w stopniu równym 2 lub 3 (według umowy przyjętej skali intensywności zapachu), co odnosi się do mieszaniny gazu z powietrzem, w której stężenie gazu wynosi około 1% (20% DGW).

<sup>2)</sup> Włochy: Dyrektywa AEEG nr 120/08 odwołuje się do normy UNI 7133; z prawnego punktu widzenia wymaganym parametrem jakościowym paliw gazowych jest intensywność zapachu, ale dopuszcza się kontrolę nawaniania przez chromatograficzny pomiar stężenia środka nawaniającego w gazie.

doprowadziła wówczas do zniszczenia trzech kondygnacji 11-piętrowego bloku i w konsekwencji – do zawalenia się całego budynku.

Zgodnie z danymi literaturowymi (dane Głównego Urzędu Nadzoru Budowlanego [19]) katastrofy budowlane spowodowane wybuchem gazu stanowią w Polsce zaledwie 5% wszystkich katastrof budowlanych, które wydarzyły się w ostatnich 20 latach. Należy podkreślić, że wśród wszystkich zdarzeń spowodowanych wybuchem gazu większość stanowią te, których przyczyną jest gaz płynny (w latach 1996–2014 odsetek katastrof wywołanych wybuchem gazu ziemnego wyniósł 34%). Jednak ich konsekwencje są nazbyt wysokie. Już w 1932 r. pisano: *Nieszczelności (rurociągów gazowych) są niejednokrotnie przyczyną eksplozji, nieraz bardzo poważnych, połączonych często z zawaleniem się budynku, i w wielu wypadkach pociągają za sobą ofiary w ludziach. Szczególnie w Zagłębiu Boryslawskim, konsumującym tak olbrzymią ilość gazu ziemnego, z natury bezwonnego, sprawa nawaniania gazu jest kwestią pierwszorzędowego znaczenia. Wprawdzie gaz boryslawski, szczególnie gazolinowy, a także i suchy gaz daszawski, mają pewien charakterystyczny zapach, jednakże nie jest on tak wyczuwalny, ażeby zawsze dał się wykryć powonieniem* [11].

Już wówczas podkreślano rolę nawaniania gazu w bezpieczeństwie jego użytkowania, uznając, że jest ono konieczne do powszechnego stosowania.

Paliwa gazowe bezwonne, ale również i te odznaczające się słabym, ledwo wyczuwalnym zapachem, przed wprowadzeniem do sieci gazowej muszą zostać poddane procesowi nawonienia. Jest to podstawowy warunek zapewnienia bezpieczeństwa nie tylko ich użytkowania, ale i dystrybucji. Pojęcie „nawanianie” jest zatem określeniem całego procesu nadawania paliwom gazowym charakterystycznej woni, ściśle określonej przez odpowiednie normy [21, 22] lub standardy gazownicze [28]. Proces ten rozpoczyna wprowadzenie odpowiednio dobranej substancji zapachowej do gazu, zwanej potocznie nawaniaczem (środek nawaniający), a kończy rozbudowana kontrola poziomu nawonienia obejmująca zarówno kontrolę zapachu, jak i stężenia nawaniacza w gazie. Do realizacji procesu służą urządzenia o różnej konstrukcji, które wraz z orurowaniem, armaturą i podłączonymi zbiornikami tworzą instalacje nawaniające. Z kolei miejsca instalacji tych urządzeń noszą nazwę nawaniarni [27].

Bezpieczne nawanianie gazów jest możliwe tylko przy zapewnieniu ciągłej kontroli procesu, by zagwarantować wystarczająco silną woń gazu. Na tym polu trwa współpraca Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego z przemysłem gazowniczym. W okresie wielu lat współpracy wypracowano wiele rozwiązań w zakresie doboru odpowiednich metod, narzędzi do kontroli procesu oraz procedur i spo-

sobów nadzoru nawonienia gazów. Jednak to nie wszystko. Wychodząc naprzeciw potrzebom krajowego przemysłu gazowniczego, opracowano własne rozwiązanie na cele kontroli procesu nawonienia gazów (poprzez pomiar stężenia środka nawaniającego w gazie) – analizator procesowy o nazwie ANAT, pierwowzór analizatora ANAT-M [3].

Pod koniec lat 90. ubiegłego wieku w ówczesnym Instytucie Górnictwa Naftowego i Gazownictwa podjęto pracę nad analizatorem mającym wypełnić lukę w krajowym rynku analizatorów do pomiaru stężenia nawaniacza w gazie, pracujących w warunkach obiektowych (tryb pracy *on-line*). Urządzenie to miało charakteryzować się zadowalającą dokładnością wskazań (nie gorszą niż  $\pm 10\%$ ), być dostosowane do automatycznej pracy w warunkach procesowych i przekazu danych w systemie telemetrii, a także odznaczać się rozsądną ceną. W wyniku prac badawczych powstał prototyp oraz kilkanaście sztuk serii próbnej analizatorów o nazwie ANAT (skrót od analizator Tht; THT – tetrahydrotiofen, środek nawaniający, którego stężenie miał mierzyć analizator). Analizator bazował na chromatograficznej metodzie pomiaru. Jako detektor zastosowano sensor elektrochemiczny, selektywny dla związków siarki, niereagujący na węglowodorowe składniki gazu.

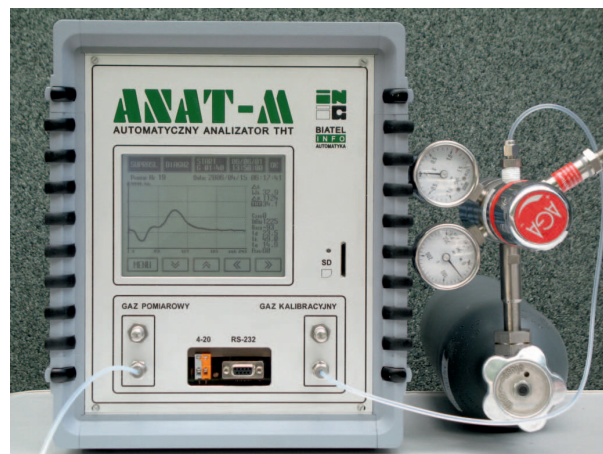
Początki nie były łatwe. Na podstawie przeprowadzonych badań i doświadczeń w Instytucie Nafty i Gazu wykazano, że wyniki pomiarów generowane przez sensor są w określonej korelacji z zawartością THT w analizowanym gazie. Zaprojektowano dość złożony układ wykonawczy, składający się z pętli pomiarowej oraz układu zaworów, odpowiedzialnych za poszczególne fazy procesu pomiarowego. Część sterującą urządzenia zbudowano na bazie podzespołów elektronicznych komputera klasy PC w wykonaniu przemysłowym oraz układów zaprojektowanych w Instytucie. Dane wizualizowane były na bieżąco na niewielkim wyświetlaczu LCD. Niestety dopracowania wymagała współpraca urządzenia z systemem telemetrii. Od początku zakładano, że ma ona być realizowana poprzez wyjście cyfrowe RS-232 i odpowiedni protokół komunikacyjny (początkowo protokół INiG) oraz alternatywnie – wyjście analogowe  $4\div 20$  mA.

W warunkach eksploatacyjnych zainstalowano kilkanaście sztuk analizatorów ANAT, między innymi na terenie: Warszawy, Radomia, Bydgoszczy czy Białegostoku. Podczas kilkuletniej eksploatacji tych urządzeń dokonano wielu istotnych zmian modernizacyjnych, zwłaszcza w ich oprogramowaniu. Urządzenia te, mimo niedoskonałości właściwych dla prekursorów, zyskały jednak pozytywne recenzje użytkowników, co wywołało potrzebę ich dalszej (tym razem zasadniczej) modernizacji.

Z uwagi na starzejący się układ elektroniki sterującej, niedostosowanie standardu telemetrii urządzenia do stan-

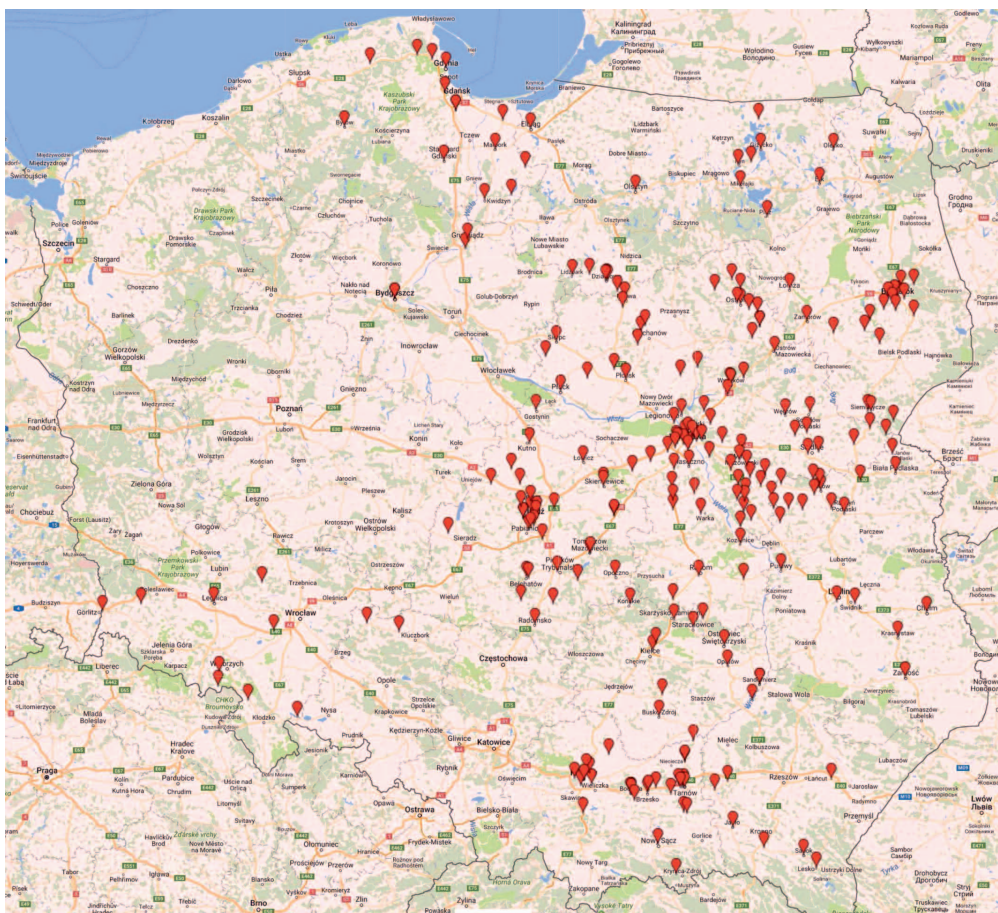
dardów obowiązujących w polskim gazownictwie oraz brak możliwości pracy w temperaturach ujemnych na początku 2004 r. zdecydowano się na gruntowną modyfikację urządzenia. Planowane zmiany były niestety bardziej istotne niż przewidywano i wymagały w zasadzie konstrukcji zupełnie nowego analizatora. Pozostawiono bez zmian jego „serce”, tzn. sprawdzony i doskonale przebadany układ elektrochemiczny oraz algorytm pomiaru, stanowiące *know-how* INiG – PIB. Zachowano także elementy konstrukcyjne jak: zawory elektromagnetyczne, kolumnę chromatograficzną, kompresor, sensor elektrochemiczny (detektor). Całkowicie nowa miała być elektronika, układy sterujące, układy stabilizacji temperatur pracy urządzenia, oprogramowanie, interfejs z użytkownikiem, układ współpracy z telemetrią (standard GAZ-MODEM 2), sposób i nośniki archiwizacji danych. Prace modernizacyjne prowadzono na zasadach współpracy pomiędzy Instytutem Nafty i Gazu a firmą BIATEL INFO-Automatyka Sp. z o.o. W ten sposób pod koniec 2005 r. powstał zupełnie nowy analizator, któremu nadano nazwę ANAT-M (rysunek 1).

Obecnie obserwuje się wyraźny postęp w gazownictwie w metodyce i aparaturze do pomiarów stężenia nawianiacza w gazie. W kontroli nawaniania gazów na szeroką skalę stosowane są metody instrumentalne pomiaru stężenia środka



Rys. 1. Pierwszy egzemplarz analizatora ANAT-M

nawaniającego: laboratoryjne chromatografy gazowe (zwykle z detektorem selektywnym dla związków siarki), przewoźne lub przenośne chromatograficzne analizatory THT, urządzenia wskaźnikowe, ale także – coraz powszechniej – analizatory THT typu ANAT-M. O popularności tych ostatnich urządzeń w krajowym gazownictwie świadczy poniższa mapa (rysunek 2) z zaznaczonymi miejscami instalacji urządzeń w warunkach obiektowych (marzec 2017 r.). Ilość czynnie pracujących w warunkach obiektowych analizatorów ANAT-M wynosi blisko 250 sztuk.



Rys. 2. Poglądowe rozmieszczenie miejsc instalacji analizatorów ANAT-M

Można bez wątplenia stwierdzić, że wraz z rozwojem techniki i rosnącymi potrzebami współczesna kontrola nawaniania paliw gazowych (w warunkach krajowych przy udziale INiG – PIB) powoli wchodzi w fazę zdalnego monitorowania. W procesie tym uczestniczy również gazownictwo pol-

skie. Urządzenia procesowe typu ANAT-M znakomicie wpisują się w strategię systematycznej rozbudowy systemu zdalnej kontroli procesu nawaniania gazów. Nie są one jedynymi kontrolnymi urządzeniami procesowymi stosowanymi do monitorowania sieci gazowej [5].

### Środki nawaniające

Ludzie mają zdolność do rozpoznawania tysięcy zapachów i ich zapamiętywania. Umiejętność ta wiąże się z kojarzeniem zapachów z określonymi sytuacjami, np. niebezpieczeństwem czy zagrożeniem. Tę właśnie zdolność wykorzystuje się również w przypadkach lokalnych dostaw gazu ziemnego, w celu wykrycia jego ewentualnych wycieków za pomocą zmysłu powonienia.

Pytanie dotyczące wyboru „najlepszego“ środka nawaniającego przez lata było przedmiotem wielu dyskusji [1, 11, 20]. Niestety na to pytanie nie można udzielić jednoznacznej i prostej odpowiedzi. Wynika to z faktu, że zawiera ono w sobie również pytanie o takie parametry jak: intensywność i charakter zapachu, stabilność chemiczną, lotność (charakteryzowaną przez temperaturę wrzenia i prężność par), czystość chemiczną, temperaturę krzepnięcia, okres składowania, a nawet toksyczność. Za wybór odpowiedniego środka nawaniającego odpowiada, w zależności od uwarunkowań krajowych, przedsiębiorstwo zajmujące się przesyłem lub dystrybucją gazu [12].

Jak już wspomniano, w czasach, gdy lokalne gazownie miejskie produkowały gaz we własnych koksowniach, nawanianie zazwyczaj było zbędne. Odpowiedzialne za zapach zanieczyszczenia obecne w gazie (nadające mu charakterystyczny zapach: smoły, benzenu, nafty, amoniaku lub związków siarki) zakłócały proces jego transportu w sieciach. Związki te należało usunąć z gazu miejskiego. Wówczas typowy zapach produkowanego w koksowniach gazu miejskiego kojarzył się z zapachem siarki. Obecnie, oprócz powszechnie stosowanych jako środki nawaniające organicznych związków siarki, poszukuje się rozwiązań bardziej przyjaznych środowisku (nie zawsze zakończonych pełnym sukcesem), dla których niezmiennym i koniecznym do spełnienia warunkiem jest, aby zapach substancji wprowadzanej do gazu ziemnego był jednoznacznie kojarzony z zapachem ostrzegawczym, alarmującym i skłaniającym do podjęcia działań odpowiednich dla ochrony dobra, mienia i życia. Wytyczono więc nowy kierunek w rozwoju substancji zapachowych niezawierających siarki [4].

Spośród 6 000 000 znanych związków chemicznych, jedynie nie więcej niż 25 substancji spełnia wymogi normatywne stawiane środkom nawaniającym i ma odpowiednie właściwości zapachowe [23]. Środek nawaniający powinien bowiem charakteryzować się specyficznym i bardzo intensywnym

zapachem, aby można było go stosować w bardzo małych stężeniach. Charakter zapachu powinien być niezależny od stężenia gazu w powietrzu i na tyle charakterystyczny, aby nie można było go pomylić z innymi zapachami obecnymi w gospodarstwach domowych. Jednak najważniejszą cechą zapachu nawaniacza jest jego funkcja alarmująca, ostrzegająca użytkownika przed groźącym niebezpieczeństwem.

W literaturze krajowej wczesne wzmianki o poszukiwaniu, zarówno w kraju, jak i za granicą, „dobrych” środków nawaniających pojawiły się w przywołanym już wcześniej „Przemysle Naftowym” z 1932 i 1933 r. [1, 11]. Jako środki nawaniające proponowano wówczas następujące substancje: merkaptan metylowy, etylowy, propylowy i butylowy, karbalinę, tritioacetone, chlorfenol, kresol, kamforę i piżmo, olej musztardowy, siarczek dietylowy, przedgon lekkiego oleju, benzyny krakowe, hydrokarbon (produkt destylacji węgla kamiennego) itp. Co ciekawe, wymagania stawiane poszukiwanym nawaniaczom były analogiczne do dzisiejszych [11, 23].

Jednym z pierwszych krajowych nawaniaczy, wynalezionych przez polskich uczonych (inż. J. Piotrowskiego i dr. J. Winklera), był produkt o nazwie handlowej Detektol. Został on zalecony do nawaniania gazów słabowyczuwalnych przez Wyższy Urząd Górniczy w Krakowie [2]. Detektol był destylatem sulfuryzacji odpowiedniej frakcji węglowodorowej, pochodzącej zwłaszcza z krakowania, który swój specyficzny zapach zawdzięczał związkowi siarki (zawierał w swoim składzie między innymi mieszaninę siarczków, tioeterów i tiofenów). Warte podkreślenia jest to, że stosowany w Stanach Zjednoczonych nawaniacz o nazwie Calodorant 3 miał podobny do Detektolu skład i właściwości, ale był od niego znacznie droższy [11].

Obecnie do nawaniania gazu ziemnego stosuje się przede wszystkim organiczne związki siarki. Wśród nich najważniejsze to: tetrahydrotiofen (THT), merkaptan etylowy (EM), merkaptan tert-butylowy (TBM), merkaptan izopropylowy (IPM), merkaptan n-propylowy (NMP), merkaptan dimetylowy (DMS). Zestawienie zastosowania poszczególnych nawaniaczy w europejskich systemach nawaniania gazów przedstawia tablica 3.

Polska wpisuje się w ogólnoswiatowe trendy nawaniania gazów ziemnych. Duży udział w wyborze i testowaniu środków nawaniających dla przemysłu gazowniczego, metod kontroli poziomu nawaniania gazów czy możliwości poprawy

Tablica 3. Środki nawaniające w europejskich systemach nawaniania gazu [24]

Kraj	Środek nawaniający	Procent zużycia [%]
Austria	THT	93
	naw. beziarkowy	2
	inne środki naw.	5
Belgia	THT TBM + IPM + NPM	b.d.
Szwajcaria	THT	100
Czechy	THT	10
	TBM + DMS	89
	naw. beziarkowy	1
Niemcy	THT	55÷70
	THT + inne środki naw.	2
	naw. beziarkowy	25
Dania	THT	100
Grecja	THT	100
Hiszpania	THT	100
Francja	THT	100
Węgry	THT + TBM	100
Irlandia	TBM + DMS	100
Włochy	THT	50
	TBM + IPM + NPM	50
Holandia	THT	100
Polska	THT	100
Portugalia	THT	100
Rumunia	EM	100
Słowacja	THT	99
	THT + TBM	1
Wielka Brytania	TBM + DMS	100
Norwegia	THT	100

efektywności nawaniania miał przez lata Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy [7, 8, 14].

W początkowej fazie rozwoju krajowej praktyki nawaniania gazów ziemnych największym problemem i kontrowersji budził dobór „optymalnego” środka nawaniającego. Miała to być taka substancja, której dodatek do gazu ziemnego pozwolił uzyskać zapach kojarzący się odbiorcy z wcześniej znanym mu zapachem gazu miejskiego. Pierwszymi stosowanymi lokalnie środkami nawaniającymi były przedgon benzolowy oraz merkaptan etylowy. W latach 70. XX wieku w oparciu o prace badawcze INiG – PIB jako środek nawaniający zaczęto stosować opracowany przez Centralne Laboratorium Gazowe na potrzeby krajowego gazownictwa – dwucyklopentadien [14]. Późniejsze prace Instytutu potwierdziły, że znacznie lepsze właściwości fizykochemiczne i zapachowe ma używany obecnie w dużym zakresie tetrahydrotiofen (THT). THT zaczęto stosować na szeroką skalę w krajowym gazownictwie na przełomie lat 70. i 80.

Wobec dalszych poszukiwań alternatywnych środków nawaniających, bardziej przyjaznych środowisku, o zmniejszonej zawartości siarki, obecnie Instytut prowadzi badania nad możliwością stosowania „nowych” nawaniaczy w krajowym systemie gazowniczym [6]. Współpraca z przemysłem gazowniczym (realizowana przez pracowników Zakładu Nawaniania Paliw Gazowych INiG – PIB) w zakresie nawaniania obejmuje przede wszystkim obszary związane z:

- monitorowaniem procesu nawaniania (w tym głównie: rozbudowa systemu zdalnej kontroli procesu nawaniania, konstruowanie nowoczesnych urządzeń do pomiaru intensywności zapachu gazu, wyznaczanie krzywych zapachowych),
- kompleksową oceną skuteczności procesu,
- optymalizacją kosztów nawaniania.

## Podsumowanie

Pomimo że nawanianie gazów jest czasami postrzegane jako ograniczenie, to nie ulega wątpliwości, że jest ono czynnością niezwykle istotną w procesie dystrybucji paliw gazowych. Ze względu na zasadnicze znaczenie dla bezpieczeństwa odbiorców przepisy zobowiązują służby gazownicze do

nawaniania gazu na odpowiednim poziomie. Chociaż różne są sposoby realizacji tego procesu, stosowane środki nawaniające, systemy nadzoru, to cel jest jeden – bezpieczeństwo odbiorcy końcowego, który może polegać jedynie na swoim zmyśle powonienia.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2017, nr 11, s. 878–886, DOI: 10.18668/NG.2017.11.08

Artykuł nadesłano do Redakcji 8.12.2016 r. Zatwierdzono do druku 6.07.2017 r.

## Literatura

- [1] Blankenhiem Z.: *Nawanianie gazu ziemnego a bezpieczeństwo publiczne*. Przemysł Naftowy 1933, zeszyt 1, s. 38–41.
- [2] Detektol M. Materiały reklamowe. Gaz i Woda 1934, nr 11, s. III.
- [3] Dzirba D., Huszał A., Solarz W., Tomaszuk A.: *ANAT-M nowy automatyczny analizator stężenia tetrahydrotiofenu (THT) w paliwach gazowych*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna 2006, nr 10, s. 37–41.



- [4] Graf F., Kröger K., Reimert R.: *Sulfur-Free Odorization with Gasodor® S-Free®. A Review of the Accompanying Research and Development Activities*. Energy & Fuels 2007, vol. 21, nr 6, s. 3322–3333.
- [5] HOLEWA J., SZLĘK M.: *Ocena jakości gazów palnych*. Nafta-Gaz 2013, nr 6, s. 450–454.
- [6] HUSZAŁ A.: *Zastosowanie Gasodor® S-Free® w europejskich systemach nawaniania paliw gazowych w odniesieniu do powszechnie stosowanych nawaniaczy siarkowych*. Nafta-Gaz 2015, nr 10, s. 761–767, DOI: 10.18668/NG2015.10.07.
- [7] KUCIŃSKA K., PASYŃKIEWICZ J.: *Możliwości poprawy efektywności nawaniania gazu w warunkach krajowych*. Nafta-Gaz 1999, nr 3, s. 163–170.
- [8] KUCIŃSKA K., SAŁASZEWSKI J.: *Kontrola stopnia nawonienia gazu. Prezentacja najnowszych urządzeń krajowych i zagranicznych*. XXXIV Zjazd Gazowników Polskich, Mikołajki 23–26.10.1996, materiały konferencyjne.
- [9] LISMAN SZ., HUSZAŁ A.: *Dostosowanie prototypu przystawki odorymetrycznej sprzężonej z chromatografem gazowym do badania zapachowej jakości gazów*. Nafta-Gaz 2015, nr 3, s. 190–194.
- [10] Marcogaz: *Natural Gas odorisation practices in Europe*. GI-OD-09-04, 02.10.2012; <http://www.marcogaz.org/> (dostęp: grudzień 2013).
- [11] PIOTROWSKI W.J.: *Nawanianie gazu ziemnego*. Przemysł Naftowy 1932, zeszyt 6, s. 146–149.
- [12] PRITSCHING K.: *Odorierung*. Wyd. 3, Vulkan Verlag 2010.
- [13] RAFFERTY J.: *Fundamentals of Odorization and Odor Level Testing*. Prezentacja NGA 2007; <https://nga.eventsential.org/Sessions/Details/23283> (dostęp: lipiec 2016).
- [14] REGULSKA H., WIELOWIEYSKI J., NAWROCKA-FUCHS B.: *Doświadczenia w zakresie nawaniania gazu dwucyklopentadienem*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna 1973, nr 6, s. 209–213.
- [15] STĘPIEŃ J., MIĘKUS R., CIEMNOŁOŃSKA M.: *Gazownia Warszawska. 150 lat*. Wydawnictwo Gazowni Warszawskiej, Warszawa 2006, s. 18–37.
- [16] Strona internetowa: <http://naturalgasodorization.com/gas-odorization-history/> (dostęp: czerwiec 2016).
- [17] Strona internetowa: [https://pl.wikipedia.org/wiki/Wybuch\\_gazu\\_w\\_Rotundzie\\_PKO\\_w\\_Warszawie](https://pl.wikipedia.org/wiki/Wybuch_gazu_w_Rotundzie_PKO_w_Warszawie) (dostęp: lipiec 2016).
- [18] SWD(2014)325 *Report on the implementation of Regulation (EU) 994/2010 and its contribution to solidarity and preparedness for gas disruptions in the EU*, Bruksela 16.10.2014.
- [19] SZER J.: *Katastrofy budowlane spowodowane wybuchem gazu*. XXVII Konferencja Naukowo-Techniczna „Awarie Budowlane 2015”, materiały konferencyjne, s. 121–130.

#### Akty prawne i normatywne

- [20] PN-C-04750:2011 *Paliwa gazowe. Klasyfikacja, oznaczenie i wymagania*.
- [21] PN-C-04751:2011 *Gaz ziemny. Ocena jakości*.
- [22] PN-C-04753:2011 *Gaz ziemny. Jakość gazu dostarczanego odbiorcom z sieci dystrybucyjnej*.
- [23] PN-EN ISO 13734:2014 *Gaz ziemny – Organiczne związki stosowane jako środki nawaniające – Wymagania i metody badań*.
- [24] prEN 16726:2015 *Gas infrastructure. Quality of gas. Group H*.
- [25] *Rozporządzenie Ministra Gospodarki z 2 lipca 2010 r. w sprawie szczegółowych warunków funkcjonowania systemu gazowego* (Dz.U. z 2010 r. nr 133, poz. 891, z późn. zm.; tekst jednolity Dz.U. z 2014 r. nr 0, poz. 1059).
- [26] *Rozporządzenie Prezesa Wyższego Urzędu Górniczego w Krakowie z dnia 6 marca 1933 r. w sprawie nawaniania gazu ziemnego*, Krakowski Dziennik Wojewódzki z 1933 r., nr 6, poz. 52.
- [27] ST-IGG-0703:2012 *Nawanianie paliw gazowych – Instalacje do nawaniania paliw gazowych*.
- [28] 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: [anna.huszal@inig.pl](mailto:anna.huszal@inig.pl)