

# Przegląd czynników wpływających na skuteczność nawaniania gazu

## Overview of the factors affecting the gas odorization

Anna Huszał

*Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

**STRESZCZENIE:** Nawanianie, podobnie jak wiele innych procesów technologicznych, jest procesem stale ewoluującym. Obecnie w Polsce proces nawaniania jest ustabilizowany i prowadzony na odpowiednio wysokim poziomie. Przyjęte zostały międzynarodowe standardy w tym zakresie. Jednym z ważniejszych wymagań dotyczących jakości gazów ziemnych dostarczanych odbiorcom z sieci rozdzielczej, gwarantującym bezpieczne użytkowanie, jest zapewnienie właściwego poziomu nawonienia, który będzie umożliwiał wykrycie niekontrolowanych upływów gazów z sieci rozdzielczej, instalacji i urządzeń gazowych. Stężenie środka nawaniającego w miejscu jego dozowania powinno być tak dobrane, aby na końcu przewodu, u użytkownika, zagwarantować intensywność zapachu gazu w stopniu „wyraźnie wyczuwalnym”. Zmienność stężenia środka nawaniającego w sieci gazowej jest wielkością dynamiczną, towarzyszącą stale procesowi nawaniania. Stąd wynika potrzeba stałego nadzoru metrologicznego nad przebiegiem tego procesu (przez pomiary stężenia środka nawaniającego i intensywności zapachu gazu), jak również weryfikowania ulegających okresowym zmianom wartości minimalnych stężeń środka nawaniającego w gazie dla odpowiednich grup gazów ziemnych oraz poszczególnych gazociągów na podstawie doświadczeń eksploatacyjnych i pomiarów terenowych. Weryfikacja taka pozwala na ustalenie optymalnego dla każdej z badanych grup gazów ziemnych stężenia środka nawaniającego w gazie, a przez to na optymalizowanie kosztów procesu nawaniania gazu przy jednoczesnym zapewnieniu wymaganej prawnie jego jakości (w Polsce: stopnia intensywności zapachu). Poniższy artykuł przybliży problem zależności skuteczności nawaniania gazu w sieci gazowej od różnych czynników, w tym zwłaszcza jej parametrów czy nawet samego składu gazu. Identyfikacja tych czynników pozwala na lepsze zaplanowanie procesu i jego skuteczną realizację, co w końcowym efekcie zapewnia bezpieczeństwo użytkownikom gazu.

**Słowa kluczowe:** nawanianie paliw gazowych, praktyka nawaniania, intensywność zapachu.

**ABSTRACT:** Due to rapid advancement in technology, the odorization process in Poland seems to be increasingly stabilized in practice and conducted at a sufficiently high level. International standards are adopted in this regard. One of the most important requirements for the natural gases quality delivered to customers from a distribution network, guaranteeing their safe use is ensuring an appropriate odorization level, allowing to detect the uncontrolled gas leakages from the distribution network, installation and gas appliances. The odorant concentration in its dosing point should ensure the intensity of the gas odor at the “clearly perceptible” level at the network end point. The odorant concentration variability in the gas network is a dynamic value, constantly accompanying the odorizing process. In consequence constant metrological supervision over the process is needed (what might be done by measuring the odorant concentration and gas odor intensity). Also, verification of undergoing periodic changes in the value of the minimum concentration of odorant in the gas for the respective groups of natural gases and various gas pipelines based on operational experience and field measurements is required. Such verification allows to determine the optimal concentration of odorant for each group of natural gases and furthermore allows to optimize the cost of gas odorization process while ensuring its legally required quality described as odor intensity. This article presents the problem of the dependence of the network gas odorization effectiveness on various factors, especially network parameters or even the gas composition itself. Their identification allows to better plan the process and ensure its effective implementation, which ultimately ensures safety for gas users.

**Key words:** gas odorization, odorization practice, odor intensity.

### Wprowadzenie

Nawanianie gazu ziemnego jest czynnością niezwykle istotną w procesie dystrybucji paliw gazowych. Ze względu

na zasadnicze znaczenie dla bezpieczeństwa odbiorców przepisy prawne (Dz.U. 2018, poz. 1158) zobowiązują służby gazownicze do realizacji procesu na odpowiednim poziomie, choć nie definiują rodzaju środka nawaniającego, instalacji

Autor do korespondencji: A. Huszał; e-mail: [anna.huszal@inig.pl](mailto:anna.huszal@inig.pl)

Artykuł nadesłano do Redakcji: 13.01.2021 r. Zatwierdzono do druku: 27.07.2021 r.

nawaniającej itp. Obecnie stosowanym w Polsce nawanianiem jest tetrahydrotiofen (THT). Spełnienie wymagań dotyczących poziomu nawonienia paliw gazowych wymaga zastosowania urządzeń pomiarowych o odpowiedniej dokładności monitorujących przebieg procesu, co jednocześnie pozwala na prowadzenie racjonalnej gospodarki tym środkiem nawaniającym, gdyż jego nadmierne zużycie jest źródłem niepotrzebnych kosztów.

W przypadku wszystkich rozwiązań procesu nawaniania realizowanych przez poszczególne kraje europejskie obowiązuje zasada, że odpowiednio dobrany poziom stężenia środka nawaniającego w gazie powinien zapewnić mieszaninie tego gazu z powietrzem wymaganą przepisami intensywność zapachu gazu, w stopniu gwarantującym jego szybkie rozpoznanie (równym 2 według skali intensywności zapachu obowiązującej dla pomiarów odorymetrycznych (ST-IGG-0704:2019); stopień równoznaczny z pojęciem zapachu „ostrzegawczego” lub „wyraźnie wyczuwalnego”). W przypadku gazu wysokometanowego norma ta odnosi się do mieszaniny gazu z powietrzem, w której stężenie gazu wynosi 1% (v/v) (co odpowiada 20% dolnej granicy wybuchowości, DGW). Głównym zadaniem urządzeń służących do nawaniania gazu jest zagwarantowanie przewidzianego przepisami poziomu jego nawonienia, niezależnie od wielkości natężenia przepływu i temperatury nawanianego gazu. Cel ten powinien być zapewniony nawet przy ograniczonym dozorze przebiegu procesu.

Obecnie w Europie stosuje się dwie podstawowe grupy środków nawaniających, tj. środki na bazie związków siarki oraz tzw. środki bezsiarkowe (Cagnon, 2011; Marcogaz, 2012; Salati et al., 2016). Najczęściej stosowanym środkiem nawaniającym jest tetrahydrotiofen (THT), związek organiczny zawierający w swym składzie siarkę (Salati et al., 2016).

Dążeniem przemysłu gazowniczego jest zwiększenie

opłacalności prowadzenia procesu nawaniania przy zachowaniu jak największej jego efektywności, która przekłada się na bezpieczeństwo użytkownika gazu, będące priorytetem nadrzędnym w całym procesie.

### Przegląd stosowanych sposobów realizacji procesu nawaniania

Nawanianie gazu jest powszechnie stosowane w obrębie całej Europy, choć praktykuje się je na różnych poziomach sieci gazowej. Potwierdza to raport Marcogaz Technical Association of the European Natural Gas Industry z 2016 roku podający zestawienia statystyczne dotyczące praktyk nawaniania realizowanych w poszczególnych krajach europejskich (Salati et al., 2016). Wynikające z raportu zestawienie składu środków nawaniających podano w tabeli 1, a charakterystykę realizacji procesu nawaniania przez poszczególne kraje – w tabeli 2.

Na potrzeby powyższego zestawienia przyjęto (Salati et al., 2016) następujący podział sieci gazowych: sieć dystrybucyjna (D) – sieć gazociągów, którymi gaz dostarczany jest bezpośrednio do odbiorców krajowych, sieć przesyłowa (P) – sieć gazociągów, którymi gaz przesyłany jest do lokalnych sieci dystrybucyjnych (czasami określana jako przesył krajowy) i wreszcie sieć tranzytowa (T) – sieć gazociągów międzynarodowych, zwykle połączona z inną dużą siecią lub infrastrukturą, jak magazyny gazu.

W obrębie Unii Europejskiej zgodnie z przyjętą praktyką nawanianie gazu prowadzone jest w dwóch systemach, jako:

- nawanianie scentralizowane – realizowane w niewielkiej liczbie punktów;
- nawanianie zdecentralizowane – prowadzone lokalnie.

**Tabela 1.** Wykaz środków nawaniających stosowanych w Europie (Salati et al., 2016)

**Table 1.** List of odorants used in Europe (Salati et al., 2016)

Rodzaj środka nawaniającego	Tetrahydrotiofen (THT)	Mieszanina merkaptan–THT		Mieszanina merkaptanów		Bezsiarkowe środki nawaniające		Mieszanina akrylan–THT	
Przykładowa nazwa handlowa	Scentinel® T THT	Scentinel® TB Spotleak® 1005		Scentinel® E		Gasodor® S-Free®		Spotleak® Z	
Masa molowa [g/mol]	88,2	88,8		90,2		95,3		98,7	
Minimalne stężenie w gazie obliczone [mg/m <sup>3</sup> ]	10	3,8		3,8		8,8		7,0	
Skład środka nawaniającego [%]	100	THT	70	TBM <sup>1)</sup>	76	MA <sup>4)</sup>	37,4	THT	12
				IPM <sup>2)</sup>	16	EA <sup>4)</sup>	60,0		
				TBM <sup>1)</sup>	30	NPM <sup>3)</sup>	8	Metyloetylopirazyne	2,5

<sup>1)</sup> merkaptan tert-butyłowy

<sup>2)</sup> merkaptan izopropylowy

<sup>3)</sup> merkaptan n-propylowy

<sup>4)</sup> odpowiednio: MA – akrylan metylu, EA – akrylan etylu

Wyróżnia się przy tym dwie podstawowe grupy instalacji nawaniających (zgodnie z pkt 7.2 ISO/TR 16922:2013):

- instalacje nawaniające typu wtryskowego (działające na zasadzie bezpośredniego dozowania środka nawaniającego do strumienia gazu);
- instalacje nawaniające działające na zasadzie odparowania

środku nawaniającego (stosowane przy małych przepływach gazu).

Dobór odpowiedniej instalacji uzależniony jest od parametrów sieci, przyjętego systemu nawaniania, rodzaju środka nawaniającego, ale również od oczekiwanej efektywności nawaniania gazu.

**Tabela 2.** Charakterystyka europejskich systemów nawaniania gazu (Salati et al., 2016)

**Table 2.** The characteristics of European gas odorization systems (Salati et al., 2016)

Kraj	Miejsce wprowadzania nawaniacza do gazu: tranzyt (T), przesył (P), dystrybucja (D)	Ciśnienie w sieci przesyłowej	Ciśnienie w sieci dystrybucyjnej	Liczba instalacji nawaniających	Rodzaj instalacji nawaniającej: kontaktowa (K), wtryskowa z pompą pneumatyczną (WP), wtryskowa z pompą elektroniczną (WE)
		[bar]			
Austria	P/D	brak danych	brak danych	ok. 300	K/WP/WE
Belgia	D	brak danych	<14,7	ok. 150	WE
Szwajcaria	P	20–70	<5	brak danych	K/WP/WE
Czechy	stacje redukcyjne wysokiego ciśnienia	brak danych	≤40	ok. 100	WE
Niemcy	sieć przesyłowa 16 → 70 bar sieć miejska 0 → 16 bar	>16	<16	brak danych	WE
Dania	stacje redukcyjne w punktach wyjścia z systemu przesyłowego	<80	<50	45	WE
Grecja	D	brak danych	19	brak danych	WE
Hiszpania	P/D	>16	<16	7 + ok. 300	WE
Francja	T	25–80	<200	7 + (13) <sup>1)</sup>	WE
Węgry	T	40–75	brak danych	14 centralnych w systemie przesyłowym + 100 w punktach wyjścia	WE
Irlandia	T punkty wejścia do systemu przesyłowego	70	<4	brak danych	WE
Włochy	D	>5 12–24 poza miastami < 12 w miastach	0,004–5	>1250	K/WP/WE
Holandia	P/D	<40	<8	80 + 50	WE
<b>Polska</b>	<b>P</b>	<b>20 &lt; p &lt; 63</b>	<b>&lt;4</b>	<b>&gt;1300</b>	<b>K/WP/WE</b>
Portugalia	punkty wyjścia z krajowego systemu przesyłowego	brak danych	brak danych	brak danych	WE
Rumunia	w sieci 0 → 10 bar	brak danych	brak danych	brak danych	K/WE
Słowacja	D	18–40	<4	ok. 1600	WE
Wielka Brytania	punkty wyjścia z krajowego systemu przesyłowego	<85	<35	49	WP

<sup>1)</sup> wyszczególniono instalacje nawaniające działające w sposób ciągły w punktach wejścia do systemu przesyłowego oraz instalacje przy podziemnych magazynach gazu (działające tylko w przypadku szczytowania gazu z magazynów)

### Efektywność (skuteczność) nawaniania gazów

Przy zachowaniu kryteriów ciągłego nawaniania (gwarantowanego m.in. przez odpowiedni dobór urządzenia nawaniającego) na efektywność (zamiennie: skuteczność) nawonienia gazów wpływają (Huszał, 2015):

- rodzaj środka nawaniającego;
- metody nawaniania;
- temperatura otoczenia/gazu;
- zmiany ciśnienia i wielkości strumienia gazu nawanianego;
- stan techniczny gazociągów.

Wahania temperatury otoczenia mają duży wpływ na przebieg procesu szczególnie w urządzeniach kontaktowych, gdzie efektywność nawonienia zależy od prężności par środka nawaniającego w określonych warunkach temperaturowych. Przykładowo prężność par THT jest bardzo wysoka w temperaturach pokojowych (+20°C), ale zmniejsza się 7,5-krotnie wraz z obniżeniem temperatury do -10°C oraz 15-krotnie – do temperatury -30°C. Dlatego w warunkach zimowych, gdy wzrasta znacząco pobór gazu, a jednocześnie maleje prężność par środka nawaniającego, efektywność nawonienia w wielu urządzeniach (montowanych najczęściej bez dostatecznej izolacji termicznej) może być niewystarczająca.

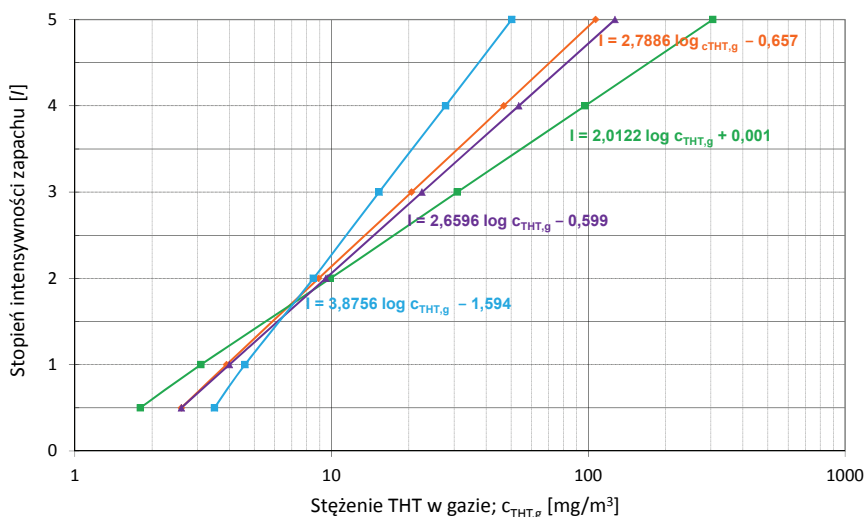
Zmiany wielkości strumienia i ciśnienia gazu mogą również powodować zmiany w poziomie nawonienia gazu. Dotyczy to zwłaszcza sieci gazowych średnich i niskich ciśnień. Ta tendencja związana jest szczególnie z dużymi wahaniami ciśnienia i poboru gazu w okresie dobowym oraz sezonowo. Jeśli wielkość strumienia gazu zmniejsza się, zwiększa się zdolność adsorpcji środka nawaniającego na ściankach rurociągu, do ustalenia pewnej równowagi. Natomiast gdy wielkość ta się zwiększa, następuje sytuacja odwrotna, tj. zachodzi desorpcja środka nawaniającego do strumienia gazu, do chwili ustalenia się nowej równowagi. Wzrost ciśnienia gazu powoduje wzrost adsorpcji środka nawaniającego na ściankach gazociągu i odwrotnie – spadek ciśnienia powoduje desorpcję, a tym samym wzrost stężenia środka nawaniającego w gazie.

Jednak decydujący wpływ na stopień nawonienia paliw gazowych, poza opisanymi powyżej parametrami sieci, ma przede wszystkim sam skład nawanianego gazu. Potwierdziły to wieloletnie doświadczenia INiG – PIB (np. Huszał, 2015, 2017). Skład gazów warunkuje bowiem intensywność ich zapachu po nawonieniu. Z doświadczeń tych wynika, że przy względnie stałym składzie gazu oraz poziomie dawki środka nawaniającego intensywność zapachu gazu nawonionego zależy głównie od parametrów technicznych związanych z jego przesyłem i dystrybucją. Natomiast w przypadku, gdy gazy różnią się zawartością węglowodorów wyższych, związków siarki i innych czynnych odorowo (dających wyraźny zapach) substancji, jakość ich zapachu w istotny sposób uzależniona

jest od składu nawanianego gazu. Na przykład, gdy stężenie THT w gazie, którego próg wyczuwalności zapachu wynosi 1 ppb, będzie równe stężeniu dekanu, zapach THT będzie lepiej wyczuwalny niż dekanu. Jednak gdy stężenie węglowodorów przekroczy wartość stężenia środka nawaniającego, zapach węglowodorów maskuje zapach środka nawaniającego. Stosowanie THT przy nawonieniu gazów naturalnie częściowo nawonionych, daje niejednorodną charakterystykę zapachową. Pojawiają się bowiem efekty wygaszania zapachu (Miyazawa et al., 2009). Stąd wynika konieczność weryfikowania, ulegających okresowym zmianom, wartości minimalnych stężeń środka nawaniającego w gazie (tzw. stężenia ostrzegawczych), gwarantujących uzyskanie jego mieszaninie z powietrzem wymaganej przepisami intensywności zapachu (GL Noble Denton i Pöyry Management Consulting, 2011; PN-C-04751:2011; PN-C-04753:2011) dla odpowiednich grup gazów ziemnych oraz poszczególnych gazociągów na podstawie doświadczeń eksploatacyjnych i pomiarów terenowych. Zatem na efektywność nawaniania gazów pośrednio ma wpływ odpowiedni sposób nadzoru nad poziomem ich nawonienia. Natomiast wśród metod kontroli poziomu nawonienia paliw gazowych wyróżnia się m.in.: pomiar stopnia intensywności zapachu nawonionego paliwa gazowego (Lisman i Huszał, 2015) oraz pomiar zawartości (stężenia) środka nawaniającego w paliwie gazowym (Huszał, 2016).

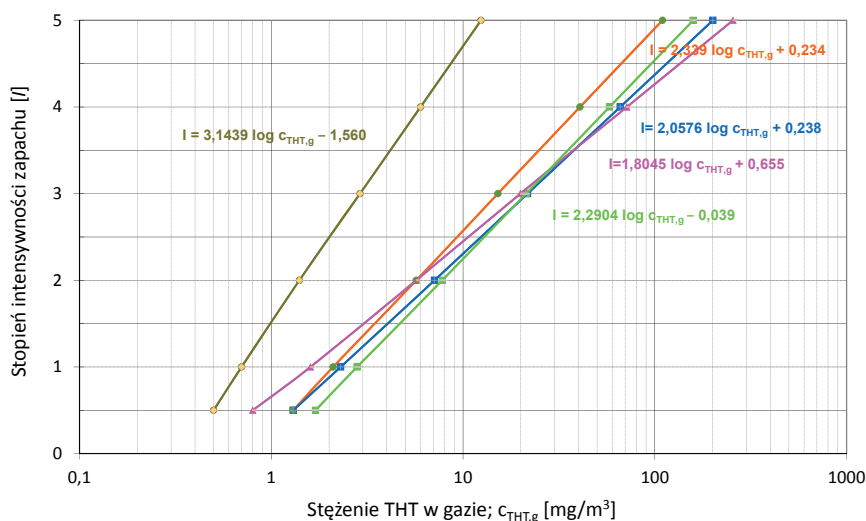
Wieloletnie doświadczenia INiG – PIB związane z pomiarami jakości zapachu gazów ziemnych, zwłaszcza z wyznaczaniem ich krzywych zapachowych (Kucińska, 2001; Huszał, 2015, 2017), wykazały bezpośrednią zależność intensywności i charakteru zapachu gazu od jego składu. Na rysunkach 1–2 zobrazowano przebieg krzywych zapachowych gazów ziemnych z grup E i Ls rozprowadzanych sieciami dystrybucyjnymi na terenie Polski. Gazy, dla których wyznaczono krzywe, różniły się składem, który przedstawiono z kolei w tabelach 3 i 4. W zestawieniach uwzględniono sumaryczną zawartość węglowodorów C<sub>3+</sub> (mogących wpływać na charakter zapachu gazu nawonionego), zapach gazu przed nawonieniem (dający tzw. tło zapachowe) oraz wyznaczone eksperymentalnie wartości minimalnego stężenia ostrzegawczego THT w gazie (MS<sub>THT</sub>), gwarantującego mieszaninie gazu z powietrzem osiągnięcie wymaganego prawnie zapachu (Dz.U. 2018, poz. 1158). Krzywe zostały wyznaczone przez pracowników Zakładu Nawaniania Paliw Gazowych INiG – PIB w latach 2001–2011.

Różny przebieg krzywych zapachowych gazów widoczny na rysunkach 1 i 2 (odpowiednio z grup E i Ls) wynika z różnic w ich składzie. Zgromadzone dotychczas w tym zakresie doświadczenia potwierdzają tę przyczynowość, jednak nie pozwalają na określenie ścisłej zależności zmian charakteru zapachu gazu od konkretnych ilościowych zmian jego składu. Można jedynie przypuszczać, że zwiększenie zawartości



**Rys. 1.** Krzywe zapachowe gazu ziemnego wysokometanowego grupy E

**Fig. 1.** Odor intensity curves of the high-methane natural gas



**Rys. 2.** Krzywe zapachowe gazu ziemnego grupy Ls

**Fig. 2.** Odor intensity curves of nitrogen-rich gases Ls

węglowodorów  $C_{3+}$  spowoduje tłumienie zapachu THT, obserwowane przez wzrost wartości minimalnego stężenia ostrzegawczego nawaniacza w gazie (wartości  $MS_{THT}$  na poziomie  $> 10,5 \text{ mg/m}^3$ ). Tłumienie to zachodzi wyłącznie w przypadku braku zanieczyszczeń siarkowych w gazie, dających silne tło zapachowe, które w sposób znaczący zmienia charakter zapachu gazu nawonionego (np. Graf i Kröger, 2009). Z danych zamieszczonych w tabeli 3 wynika, że największy wpływ na tłumienie zapachu gazów ziemnych wysokometanowych nie nawonionych naturalnie ma zwiększenie zawartości węglowodorów  $C_{6+}$ , które zgodnie z danymi literaturowymi są przyczyną wyraźnego tła zapachowego gazów. W przypadku gazów zaazotowanych największy wpływ na intensywność ich zapachu ma z kolei zawartość związków siarki (dane – tabela 4). Jednak przy braku tła zapachowego pochodzącego od związków siarki to podwyższone zawartości węglowodorów

$C_{6+}$  w gazach zaazotowanych mogą być przyczyną tłumienia ich zapachu po nawonieniu (wartości  $MS_{THT}$  na poziomie 7,1–7,8  $\text{mg/m}^3$ , znacznie wyższe od wartości literaturowych (Pritsching, 2010)).

Ze względu na indywidualny przebieg krzywych zapachowych gazów ziemnych oraz zależność poziomu nawonienia gazów od parametrów sieci gazowej, określoną każdorazowo na podstawie krzywych zapachowych, wartość minimalnego stężenia ostrzegawczego THT w gazie  $MS_{THT}$  jest jedynie wielkością „wyjściową”, którą należy okresowo weryfikować w warunkach eksploatacyjnych. Jest to bowiem wielkość charakterystyczna dla danego odcinka sieci, okresowo zmieniająca w zależności od parametrów sieci i warunków otoczenia.

Z powyższych danych wynika, że zagrożeniem dla modelu prowadzenia nadzoru nad nawonieniem gazu jedynie poprzez pomiary stężenia środka nawaniającego (metodą

**Tabela 3.** Zestawienie składu gazów wysokometanowych badanych w INiG – PIB, dla których wyznaczono krzywe zapachowe  
**Table 3.** Comparison of the high-methane gases composition used in Oil and Gas Institute – National Research Institute tests, for which odor curves were determined

Składnik gazu	Równanie krzywej intensywności zapachu – gaz wysokometanowy E				
	$I = 2,7886 \log c_{THT,g} - 0,657$ E (kraj; Przemysł)	$I = 2,0122 \log c_{THT,g} + 0,001$	$I = 2,6596 \log c_{THT,g} - 0,599$ E (Rosja)	$I = 3,8756 \log c_{THT,g} - 1,594$ E (Rosja)	$I = 2,0357 \log c_{THT,g} - 0,0896$ E (import)
stężenie [% (mol/mol)]					
metan	96,605	krzywa wzorcową odwzorowaną ze standardu technicznego IGG ST-IGG-0704:2019	97,943	97,401	95,076
etan	0,9990		0,1245	1,1430	1,5974
propan	0,2975		0,0231	0,4060	0,3381
i-butan	0,0519		0,0053	0,0730	0,0536
n-butan	0,0489		0,0017	0,0790	0,0583
i-pentan	0,0130		0,0020	0,0140	0,0141
n-pentan	0,0077		0,0007	0,0060	0,0096
neopentan	n.s.		n.s.	n.s.	n.s.
heksany	0,0086		0,0085	0,0150	0,0036
heptany	n.s.		n.s.	n.s.	0,0008
oktany	n.s.		n.s.	n.s.	0,0019
nonany	n.s.		n.s.	n.s.	0,0011
dekany	n.s.		n.s.	n.s.	n.s.
wodór	n.s.		n.s.	n.s.	n.s.
azot	1,8930		1,8370	0,8080	2,7178
tlen, argon	n.s.		n.s.	n.s.	n.s.
He	n.s.		n.s.	n.s.	n.s.
CO <sub>2</sub>	0,7550		0,0546	0,0550	0,1282
Suma C <sub>3+</sub>	0,4276		0,0476	0,5930	0,4811
Suma C <sub>6+</sub>	0,0086		0,0085	0,0150	0,0074
DGW [% (V/V)]	4,93	4,98	4,86	4,94	
Minimalne stężenie THT (MS <sub>THT</sub> ) gwarantujące zapach w st. I = 2	8,9 mg/m <sup>3</sup>	9,9 mg/m <sup>3</sup>	9,5 mg/m <sup>3</sup>	8,5 mg/m <sup>3</sup>	10,6 mg/m <sup>3</sup>
Zapach gazu przed nawonieniem	bezwonny	bezwonny – gaz syntetyczny	bezwonny	bezwonny	bardzo słaby zapach węglowodorowy

chromatografii gazowej zgodnie z PN-EN ISO 19739:2010 (np. Turkiewicz et al., 2013; Szlęk i Holewa, 2015)), choć niezwykle istotne i stanowiące nieodłączny element monitorowania procesu, jest brak pełnej gwarancji zapewnienia użytkownikowi końcowemu bezpieczeństwa użytkowania dostarczanego paliwa gazowego zgodnie z wymogami prawnymi.

### Podsumowanie

Z przedstawionego porównania aspektów efektywności procesu nawaniania paliw gazowych oraz na podstawie nielicznych źródeł literaturowych (np. Jacobus i Roberts, 1997;

Graf i Kröger, 2009; Kröger i Graf, 2013) i prac badawczych INiG – PIB można stwierdzić, że:

- skład paliw gazowych może w znaczący sposób wpływać na końcowy efekt nawonienia;
- zmiany składu gazu mogą nawet znacząco wpłynąć na zależność pomiędzy ostrzegawczym poziomem intensywności tego zapachu (obrazowaną krzywą zapachową gazu) a zawartością w gazie środka nawanianego, co przekłada się na bezpieczeństwo użytkowania paliw gazowych;
- jednym z głównych czynników, którego wpływu na efektywność nawaniania nie można przewidzieć, są zmiany składu gazów, a zwłaszcza zwiększenie zawartości węglowodorów wyższych, związków siarki czy składników niepalnych.

**Tabela 4.** Zestawienie składu gazów zaazotowanych z grupy Ls badanych w INiG – PIB, dla których wyznaczono krzywe zapachowe  
**Table 4.** Comparison of the nitrogen-rich gases composition used in Oil and Gas Institute – National Research Institute tests, for which odor curves were determined

Składnik gazu	$I = 2,339 \log c_{THT,g} + 0,234$ Ls (kraj)	$I = 2,0576 \log c_{THT,g} + 0,239$ Ls (kraj)	$I = 1,8045 \log c_{THT,g} + 0,655$ Ls (kraj)	$I = 2,2904 \log c_{THT,g} - 0,039$ Ls (kraj)	$I = 3,1439 \log c_{THT,g} - 1,560$ Ls (kraj)
	stężenie [% (mol/mol)]				
metan	65,277	73,920	66,370	70,244	66,605
etan	1,9995	0,8440	2,0214	1,7162	1,1220
propan	0,3487	0,0600	0,2874	0,0215	0,5290
i-butan	0,0373	0,0050	0,0339	0,0224	0,1010
n-butan	0,0542	0,0090	0,0480	0,0234	0,2140
i-pentan	0,0161	0,0040	0,0137	0,0041	0,0900
n-pentan	0,0092	0,0030	0,0076	0,0023	0,0650
neopentan	0,0069	n.s.	0,0052	0,0027	n.s.
heksany	0,0050	0,0040	0,0015	0,0072	0,0520
heptany	0,0031	n.s.	n.s.	0,0025	n.s.
oktany	0,0010	n.s.	n.s.	0,0011	n.s.
nonany	0,0008	n.s.	n.s.	0,0001	n.s.
dekany	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
wodór	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
azot	31,875	24,780	30,990	27,086	30,061
tlen, argon	n.s.	n.s.	0,400	0,0792	n.s.
He	0,3664	0,1670	0,1800	0,1783	0,2200
CO <sub>2</sub>	0,0003	0,2040	n.s.	0,4422	0,9420
Suma C <sub>3+</sub>	0,4823	0,0850	0,3973	0,0873	1,0510
Suma C <sub>6+</sub>	0,0173	0,0040	0,0015	0,0109	0,0520
DGW [% (V/V)]	6,86	6,83	6,87	6,52	6,50
Minimalne stężenie THT (MS <sub>THT</sub> ) gwarantujące zapach w st. I = 2	5,7 mg/m <sup>3</sup>	7,1 mg/m <sup>3</sup>	5,6 mg/m <sup>3</sup>	7,8 mg/m <sup>3</sup>	1,4 mg/m <sup>3</sup>
Zapach gazu przed nawonieniem	śląd. ilości zw. siarki, <3 mg/m <sup>3</sup> lekkie węglowodorowe tło zapachowe	śląd. ilości zw. siarki, <0,004 mg/m <sup>3</sup> lekkie węglowodorowe tło zapachowe	zw. siarki: ok. 13 mg/m <sup>3</sup> silne tło zapachowe – zapach „siarkowy”	śląd. ilości zw. siarki, <0,004 mg/m <sup>3</sup> brak wyraźnego tła zapachowego	bardzo silny zapach „siarkowy”

Artykuł powstał na podstawie wyników prac statutowych: *Kompleksowe badania krajowego systemu nawaniania gazu wraz z analizą ekonomiczną wprowadzenia metod alternatywnych* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 0053/WN/2015, nr archiwalny: DK-4100-0053/2015, oraz *Badania wpływu mieszania gazów ziemnych z gazami LNG na jakość ich nawonienia* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 0083/WN/2017, nr archiwalny: DK-4100-0070/2017.

#### Literatura

Cagnon F., 2011. New Methodologies to Help Natural Gas Odorization. *GDF Suez- DRI-GRIGEN, International Gas Union Research Conference*.  
 Graf F., Kröger K., 2009. Olfaktorische und Analysetechnische Untersuchungen von Odoriermitteln und von Odoriermittelmischungen. *Gwf-Gas/Erdgas*, 150(1–2): 58–67.

Huszał A., 2015. Kompleksowe badania krajowego systemu nawaniania gazu wraz z analizą ekonomiczną wprowadzenia metod alternatywnych. *Praca statutowa INiG – PIB, nr zlec. 0053/WN/2015, nr archiw. DK-4100-0053/2015. Archiwum Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego, Kraków*.  
 Huszał A., 2016. Nadzór nad poziomem nawonienia paliw gazowych w świetle obowiązujących uregulowań prawnych i normatywnych. *Nafta-Gaz*, 11: 953–960. DOI: 10.18668/NG.2016.11.09.  
 Huszał A., 2017. Badania wpływu mieszania gazów ziemnych z gazami LNG na jakość ich nawonienia. *Praca statutowa INiG – PIB, nr zlec. 0083/WN/2017, nr archiw. DK-4100-0070/2017. Archiwum Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego, Kraków*.  
 Jacobus J., Roberts J., 1997. The Impact of Liquids and Other Contaminants in Transmission and Distribution Systems on the Effectiveness of Odorants. *International Conference Odorization, Chicago*. Conference materials: 1–16.

- Kröger K., Graf F., 2013. Einfluss des Grundgases auf olfaktorische Charakteristika von Odoriermitteln. *Gas/Erdgas*, 154(3): 172–178.
- Kucińska K., 2001. Badanie wpływu składu gazów zaazotowanych na ich poziom nawonienia. *Praca statutowa INiG – PIB, nr zlec. 0047/WO/2001, nr archiw. DK-4100-0047/2001. Archiwum Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego, Kraków.*
- Lisman S., Huszał A., 2015. Dostosowanie prototypu przystawki odorymetrycznej sprzężonej z chromatografem gazowym do badania zapachowej jakości gazów. *Nafta-Gaz*, 3: 190–194.
- Marcogaz, 2012. Survey on Odourisation analysis. *GI-OD-09-04*. <<http://www.marcogaz.org/>> (dostęp: październik 2020).
- Miyazawa T., Gallagher M., Preti G., Wise P.M., 2009. Psychometric Functions for Ternary Odor Mixtures and Their Unmixed Components. *Chemical Senses*, 34(9): 753–761. DOI: 10.1093/chemse/bjp062.
- Pritsching K., 2010. Odorierung. Wyd. 3. *Vulkan Verlag*.
- Salati E., Borghols W., Casola A., Degroote Q., Dehaeseleer J., Humhal F., Kaesler H., Klaas U., Louvat A., Metz B., Pardinas J., Vinck H., 2016. Odourisation in Europe: the MARCOGAZ overview. *Raport Marcogaz GI-OD-16-06*. <<https://www.marcogaz.org/app/download/7928129163/GI-OD-16-11.pdf?t=1541667689>> (dostęp: październik 2020).
- GL Noble Denton, Pöyry Management Consulting, 2011. Study on Interoperability. Gas Quality Harmonisation. Cost Benefit Analysis, Załącznik E. *Raport dla Komisji Europejskiej*, lipiec.
- Szlęk M., Holewa J., 2015. Optymalizacja metody oznaczania zawartości związków siarki występujących w paliwach gazowych. *Nafta-Gaz*, 5: 308–313.
- Turkiewicz A., Kania M., Janiga M., 2013. Badania mikrobiologiczne i analizy chemiczne zawartości związków siarki w mediach złożowych pochodzących z warstw solnych obiektu magazynowania gazu ziemnego. *Nafta-Gaz*, 8: 588–598.

## Akty prawne i dokumenty normatywne

- ISO/TR 16922:2013 Natural gas. Odorization.
- PN-C-04751:2011 Gaz ziemny. Ocena jakości.
- PN-C-04753:2011 Gaz ziemny. Jakość gazu dostarczanego odbiorcom z sieci dystrybucyjnej.
- PN-EN ISO 19739:2010 Gaz ziemny. Oznaczanie związków siarki metodą chromatografii gazowej.
- Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 2 lipca 2010 r. w sprawie szczegółowych warunków funkcjonowania systemu gazowego (tekst jednolity Dz.U. z 2018 r. poz. 1158).
- ST-IGG-0704:2019 Nawanianie paliw gazowych. Kontrola nawaniania paliw gazowych metodami odorymetrycznymi.



Dr Anna HUSZAŁ

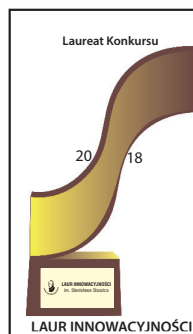
Adiunkt; kierownik Zakładu Nawaniania Paliw Gazowych

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)

## OFERTA BADAWCZA ZAKŁADU NAWANIANIA PALIW GAZOWYCH

- kontrola analityczna procesu nawaniania gazu (w tym m.in. pomiary weryfikujące stężenie środka nawaniającego w gazie ziemnym i mieszaninach gazowych, kontrola pracy urządzeń nawaniających itp.);
- nadzór metrologiczny nad poprawnością wskazań analizatorów procesowych stężenia środka nawaniającego, działających w systemie on-line;
- kontrola stopnia nawonienia gazu, realizowana m.in.: poprzez pomiary kontrolne intensywności zapachu paliw gazowych, wyznaczenie minimalnego stężenia środka nawaniającego w gazie oraz weryfikację krzywych zapachowych paliw gazowych;
- wyznaczanie krzywych zapachowych gazów;
- badania jakości środków nawaniających;
- prace badawcze dotyczące wprowadzania nowych środków nawaniających do krajowego systemu gazowniczego oraz monitorowanie procesu;
- produkcja i serwisowanie automatycznych analizatorów chromatograficznych, przeznaczonych do pomiaru stężenia THT w gazie, typu ANAT-M;
- sporządzanie mieszanin wzorcowych THT;
- projektowanie nowoczesnych urządzeń do pomiaru stężenia środków nawaniających w gazie oraz jakości zapachowej gazów.



Kierownik: dr Anna Huszał Adres: ul. Kasprzaka 25, 01-224 Warszawa  
Telefon: 22 632 99 50 Faks: 22 632 63 13 E-mail: [anna.huszal@inig.pl](mailto:anna.huszal@inig.pl)



INSTYTUT NAFTY I GAZU  
– Państwowy Instytut Badawczy