

德国天然气无硫加臭技术

1、天然气加臭

目前供应城市和工业使用的天然气是一种无色、无嗅、高热值、低污染的气态燃料，同时具有与空气混合到一定浓度后遇火发生爆炸的性质。

为防止由于燃气泄漏对公众的生命和财产造成损失，在燃气发生泄漏时，应尽可能早地发现、抢修和及时处置，避免发生更大的危险。向无色、无嗅的天然气中投加能够引起人们警觉的气味剂（加臭剂），就是为了使公众能够及早地发现燃气泄漏现象。

2、天然气加臭剂的发展历程

加臭剂的发展历程，可以说是与燃气行业对安全以及为客户提供高质量的燃气的要求共同发展的。

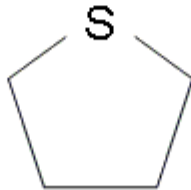
早期的城市燃气源自煤炭，由于其硫化物含量较高，且没有脱硫措施，燃气本身就带有强烈的刺激气味，能够引发人们对其泄漏的警觉。

从二十世纪70年代开始，德国开始采用更加环保的天然气作为燃料。由于燃气性质不同，特别是由于天然气的无色无嗅，使得由于天然气泄漏引发的事故上升，并促使人们通过开发和投加燃气加臭剂，确保燃气的安全供应。

加臭剂的发展经历了从仅追求警示气味的单一目标，到既满足警示气味的标准要求，同时满足客户对燃气质量更高要求、追求生态与环保的不同阶段。在天然气使用客户不断扩大的情况下，如何更好地满足客户要求，成为燃气供应企业的重点。随着天然气在工业领域应用的扩展，对燃气含硫量有了更高的要求，促使德国燃气供应企业、加臭剂生产企业以及德国气、水科技协会（DVGW）进行了无硫加臭剂 GASODOR® S-FREE 的研发、生产和加臭剂转换工作。

3、加臭剂的种类

在德国 DVGW 制定的标准中，对于加臭剂的类型，以含硫和不含硫的有机化合物/混合物进行区分。从下面的表格中，可以清晰地了解各种加臭剂的组成，其中无硫加臭剂 GASODOR® S-FREE 的第三种组分为吡嗪类，无毒（也可参见法国阿科玛公司 Arkema 产品目录）：

Name 指标	Einheit 单位	Tetrahydro- thiophen 四氢噻吩	Merkaptan- gemisch 硫醇	Gasodor™ S- Free™ 无硫加臭剂	
Abkürzung 简称	-	THT	TBM	S-Free	
Schwerfelgehalt 含硫量	Mass-% 质量%	36,4	35,6	0,0	
Molare Masse 分子量	g/mol	88,2	90,2	95,3	
K-Wert K-值	mg/m³ (NTP)	0,08	0,03	0,07	
Mindest-Odoriermittel- Konzentration 最低加臭剂浓度	mg/m³ (NTP)	10,0	3,8	8,8	
Wassergefährdungs- klasse 遇水危险等级	WGK	2	3	2	
Dichte (25 °C, 0,013 mbar) 密度	g/cm³	0,999	0,812	0,933	
Summenformel 分子式	-	C ₄ H ₈ S	(CH ₃) ₃ C-SH	ternäres Gemisch	
				Methyl- acrylat	37,4%
				Ethyl- acrylat	60,0%
				M. E.- Pyrazin	2,5%

4、加臭的标准

德国从 1971 年就制定了关于加臭的技术标准，近四十年中经历了四次修订，在 2004 年最新版本中，增加了使用无硫加臭剂 GASODOR® S-FREE 的要求。

德国气、水科技协会 (DVGW) 2004 年 8 月颁布实施的 DVGW 技术标准 G 280-1、G 280-2 和 G 280-3 是专门针对燃气加臭而制定的。

该套标准对于加臭剂性质、投加、使用、监测、转换、安全防护等各个方面提出了详尽的要求，同时要求在公共燃气供应中，只能投加获得 DVGW 认证并满足 DIN EN ISO 13734 标准的加臭剂。对于加臭剂的类型，以含硫和不含硫的有机化合物/混合物进行区分。

在无硫加臭剂 GASODOR® S-FREE 的研发过程中，其性质和参数的确定程序，均满足和符合相关标准的要求。如 K 值的确定系根据 DIN EN 13725 “空气质量——采用动态嗅觉测试法确定臭味浓度”和 VDI 3882-1 “嗅觉测量法——臭味强度的确定”的标准操作而确定的。

5、无硫加臭剂 GASODOR® S-FREE 对环境带来的益处

- 没有二氧化硫排放

- 从排放量的角度看：

当四氢噻吩投加量为 $15\text{mg}/\text{m}^3$ 时，二氧化硫的排放量为 $10.9\text{mg SO}_2/\text{m}^3$ 。

当无硫加臭剂 GASODOR® S-FREE 投加量为 $12\text{mg}/\text{m}^3$ 时，二氧化氮的排放量为 $0.22\text{mg NO}_2/\text{m}^3$ 。

- 另外，无硫加臭剂 GASODOR® S-FREE 中的第三个组分是无毒的（参见阿科玛公司产品指标）。

- 与此同时，目前全世界所有的丙烯酸酯生产厂家（阿科玛公司是世界上最大的生产商）为防止和避免聚合反应，均在产品中添加阻聚剂。

- 法国阿科玛公司也曾利用丙烯酸酯进行过一种低硫加臭剂的开发并且在德国进行过试验，这种加臭剂（SpotLeak Z）同样也使用了丙烯酸酯。

6、无硫加臭剂 GASODOR® S-FREE 为企业带来的经济效益

- 加臭站数量减少：E.ON Hanse 在全部转换为无硫加臭剂 GASODOR® S-FREE 之后，加臭站的数量由 149 个减少为 59 个。

- 相比传统的加臭剂，可减少投加量 20%。

- 为燃料电池等工业和车用加气站以及其他对燃气含硫量有较高要求的用户，提供了可直接使用的气源。

7、无硫加臭剂 GASODOR® S-FREE 与使用传统的加臭剂在存储和使用上的要求

- 存储要求：无硫加臭剂 GASODOR® S-FREE 和传统加臭剂在存储上的要求没有差异。

- 使用要求：对与液态无硫加臭剂 GASODOR® S-FREE 接触的密封材料，需要根据厂家的要求进行更换，因为液态的无硫加臭剂 GASODOR® S-FREE 对一些密封材料有溶蚀。

8、无硫加臭剂 GASODOR® S-FREE 在德国的应用状况

德国已有 40 多家供气公司转换使用了无硫加臭剂 GASODOR® S-FREE，特别是石荷州、萨阿尔州、e.on 汉莎、汉堡、多特蒙德等城市的高压长输及配气管网也已经转换为无硫加臭剂 GASODOR® S-FREE。

9、无硫加臭剂 GASODOR® S-FREE 在其他国家的应用

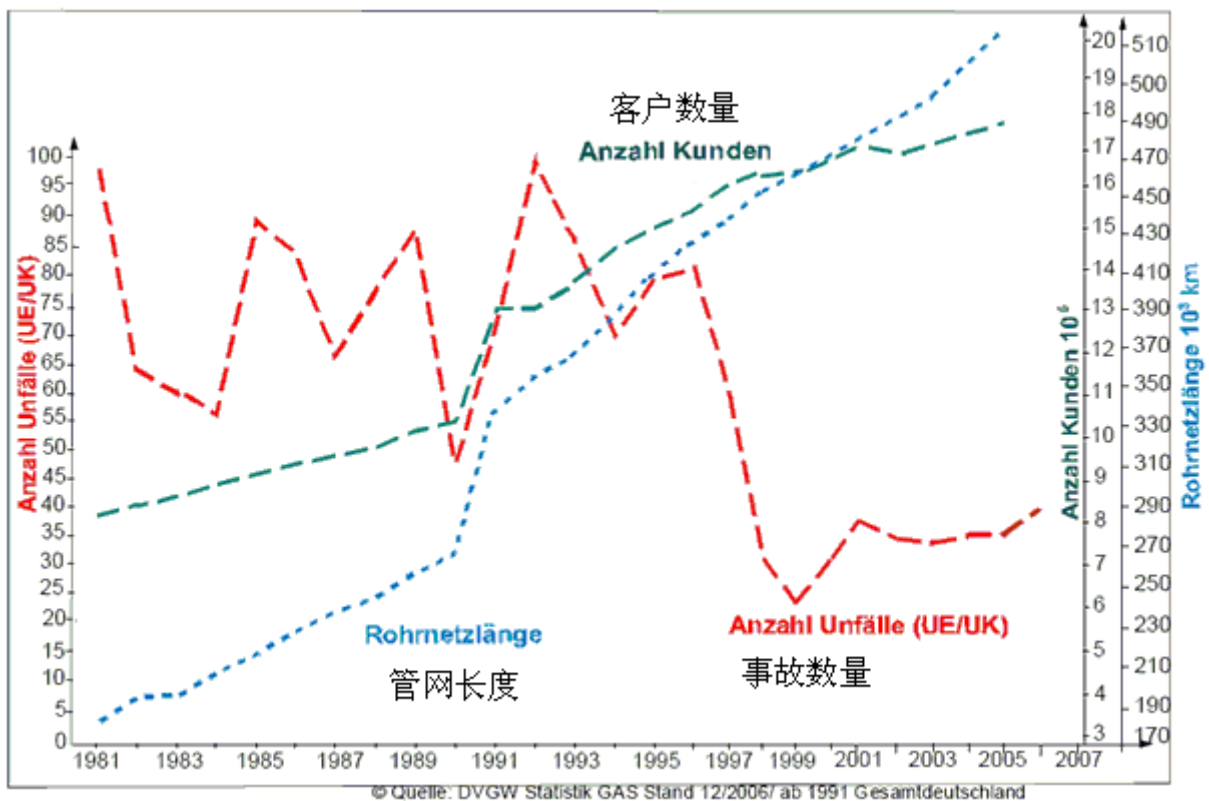
无硫加臭剂 GASODOR® S-FREE 已在奥地利、俄罗斯、捷克、斯洛伐克以及列支敦士登等国的燃气供应企业投入使用。

10、与燃气加臭技术和加臭剂相关的标准规范

- 不存在所谓的欧洲鉴定。
- 针对燃气加臭剂，DIN EN ISO 13734 是世界通用的标准。
- 德国的要求是：在公共燃气供应中，只能投加获得 DVGW 认证并满足 DIN EN ISO 13734 标准的加臭剂。

11、德国燃气供应的安全，事故产生原因统计

1981 年以来德国燃气事故的统计



上图显示：20 多年来，随着天然气用户和管网长度的增加，事故率反而成下降趋势。

2007 年燃气公司自身供气设施事故原因

事故类型	事故数量
操作不当	9
其他机械设备对燃气设施的破坏	8
管道连接损坏	3
土层位移	1
腐蚀	1
温度变化造成的破坏	1

同时另有 4 起事故原因的调查尚未最终结束。

2007 年客户端燃气设施事故原因

客户燃气设施事故类型	所占比例
对燃气设施的故意损坏	7
技术缺陷	11
使用错误/疏于保养	4
安装错误	1
燃气设施的无意损坏	2

除此之外，尚有 6 起事故原因的调查尚未最终结束。

12、天然气的加臭并不是保障燃气供应安全的唯一途径

没有任何一种加臭剂能够 100%地保证安全。

燃气加臭是保障燃气安全供应的措施之一，以便公众在燃气发生泄漏时，能够及时警觉和发现。从上面的资料可以看出，即便是在德国这样天然气利用时间较长的国家里，由于各种原因造成的燃气事故依然时有发生。让人庆幸的是，德国的燃气行业从对这些事故的分析中，进一步完善了相关的标准，加强了对员工的技术培训，并根据多年来积累的经验，有目的、有计划地对燃气管网实施改造，加强日常运行管理，将发生事故的可能性降至最低。

13、无硫加臭剂 GASODOR® S-FREE 的优势

与传统的燃气加臭剂相比，无硫加臭剂 GASODOR® S-FREE 的优势在于：

- 环境友好：无 SO₂ 排放；

- 经济效益改善：可比传统燃气加臭剂减少 20% 的投加量，行为表现更加稳定；

- 技术前瞻：为燃气公司客户带来益处，如玻璃工业、燃料电池、化学工业对燃气质量的特殊要求；

- 无硫加臭剂 GASODOR® S-FREE 是迄今为止，唯一获得并通过众多科研机构依据国际通用标准对其进行审查和检验的燃气加臭剂。

- 为德国和欧洲所接受。