

УДК 543.272.5

КОНТРОЛЬ СТЕПЕНИ ОДОРИЗАЦИИ МЕРКАПТАНАМИ
УГЛЕВОДОРОДНОГО ГАЗА КОММУНАЛЬНО-БЫТОВОГО
ПОТРЕБЛЕНИЯ

А.М.Мазгаров, А.Г.Ахмадуллина, Г.М.Нургалиева,
Ф.А.Сатрутдинова
ВНИИУС

Необходимым условием безопасного использования горючего газа в быту является появление запаха при утечке газа в помещение. Поэтому для своевременного обнаружения утечки газ одорируют добавкой сильнопахнущего вещества. Интенсивность запаха одорированного газа должна быть такой, чтоб его присутствие в помещении обнаруживалось при концентрации, не превышающей 20% от нижнего предела взрываемости этого газа, т.е. при концентрации 1% об. для природного газа /1/ и 0,3-0,5% для различных марок сжиженного газа коммунально-бытового потребления /2/.

В настоящее время интенсивность запаха газов коммунально-бытового потребления определяется органолептически по ГОСТ 22387.5-77 двумя методами - камерным и приборным /3/. Предприятия испытывают большие затруднения в определении этого показателя. Камерный метод требует специально оборудованного помещения и периодического контакта испытателей (пяти человек одновременно) с высокой концентрацией одорированного газа, в 20-30 раз превышающей предельно допустимую концентрацию углеводородов в воздухе рабочей зоны. Проведение испытаний по второму методу аналогично камерному, разница лишь в том, что вместо оборудованного помещения применяется прибор - одориметр /4/, выпуск которого промышленностью в настоящее время не освоен.

В СССР для одоризации углеводородных газов коммунально-бытового потребления на всех предприятиях используется технический этилмеркаптан. Это с учетом реальных возможностей для применения химических и физико-химических методов анализа для контроля сте-

пени одоризации газов по содержанию в них меркаптановой серы. В этой связи большой интерес представляют данные авторов /5-7/, установивших зависимость интенсивности запаха одорированных этилмеркаптаном природных и сжиженных газов камерным методом от концентрации этилмеркаптана в газах. В работе /5/ установлено, что для сжиженного пропана требуемая интенсивность запаха обеспечивается при содержании этилмеркаптана 20 мг/м³ или 0,0005% масс. меркаптановой серы. Органолептическая оценка интенсивности запаха пропана камерным методом при данной концентрации меркаптановой серы составила 4,8 балла в начале испытания и 3,2 балла - через 35 минут экспозиции. В бутане техническом, содержание которого в воздухе при определении запаха камерным методом должно быть примерно в 1,7 раза меньше, чем пропана (марка СБПТЗ /2/), концентрация этилмеркаптана должна быть соответственно выше и составлять 34 мг на м³ паров сжиженного бутана, или 0,0006% масс. меркаптановой серы.

Поскольку одоризация углеводородных газов коммунально-бытового потребления производится на заводах-изготовителях (НПЗ, ГПЗ и т.д.), то для обеспечения необходимой интенсивности запаха газа у потребителя практическая норма одоризации газа должна быть выше минимальной нормы с учетом возможных потерь одоранта при транспортировке газа по трубопроводам, в железнодорожных цистернах или баллонах, например, за счет сорбции его металлическими стенками. Для природных газов практическая норма одоризации 16 мг этилмеркаптана на м³ газа вдвое выше минимальной нормы /6/, установленной по данным органолептических испытаний. Принятые в настоящее время нормы одоризации сжиженных углеводородных газов, согласно техническим условиям /8/, для летней смеси пропана и бутана технических (СБПТЛ) и бутана технического (БТ) составляют 60 г этилмеркаптана на 1 т газа, что соответствует 0,003% масс. меркаптановой серы, а для зимней смеси пропана и бутана технических (СБПТЗ) - 90 г/т или около 0,005% масс. меркаптановой серы. Это в 5-10 раз превышает минимальную норму одоризации, установленную в работе /5/. Чрезмерное увеличение нормы одоризации приводит к повышенному расходу дефицитного, токсичного этилмеркаптана, повышает опасность коррозии оборудования и неблагоприятного воздействия запаха на людей и животных. В соответствии с вышеизложенным предлагается установить нижний предел нормы одоризации для всех марок сжиженного газа равным 0,002% масс. В проекте ГОСТ "Газы углеводородно сжиженные топливные, разработанного взамен ГОСТ 20448-75 и ГОСТ 10196-62, примечанием оговорено,

что при содержании в газе меркаптановой серы менее 0,002% масс., сжиженный газ должен быть одорирован.

Анализ отчетных данных заводов (табл. I) с учетом результатов обследований ВНИИУС по групповому составу сернистых соединений в сжиженных газах показывает, что фактическое содержание меркаптановой серы во фракциях C_3 - C_4 значительно превышает предложенную в проекте ГОСТ нижнюю норму одоризации - 0,002% масс.

Таблица I

Данные предприятий ВПО "Совнефтеоргсинтез" за 1979 г. по содержанию сернистых соединений в сжиженных углеводородных газах

Наименование предприятия	СПБТЗ		СПБТЛ	
	H_2S г/100 м ³	Собщ. % масс.	H_2S г/100 м ³	Собщ. % масс.
Одесский НПЗ			1,2	0,008
Хабаровский НПЗ	1,73	0,014	1,87	0,013
Красноводский НПЗ			0,3	0,009
Надворнянский НПЗ			4,9	-
Саратовский НПЗ			0,8	0,015
Омский НПЗ	0,62	0,008	1,21	0,009
Ново-Арславский НПЗ	1,31	0,015		

Таким образом, введение количественного показателя нормы одоризации в ГОСТ на сжиженные топливные газы позволит на большинстве предприятий получать газы коммунально-бытового потребления необходимого качества без дополнительной их одоризации, а также перейти от органолептических методов оценки степени одоризации газов к аналитическим методам.

В качестве аналитического метода определения сероводорода и меркаптановой серы в газах коммунально-бытового потребления предлагается метод потенциометрического титрования по ГОСТ 22985-78 /9/, заключающийся в последовательном поглощении сероводорода и меркаптанов водными растворами соды и едкой щелочи с последующим потенциометрическим титрованием сульфидов и меркаптидов натрия в поглотительных растворах. Иодометрические методы определения меркаптановой серы значительно более длительны, по сравнению с потенциометрическим методом, т.к. требуют большего объема газа на анализ и в то же время ограничивают верхний предел скорости пропускания газа через поглотительные растворы величиной 20-25 л/час.

Однако, продолжительность анализа потенциометрическим методом составляет также около 40-60 мин. В этой связи большой интерес представляют экспрессные адсорбционные методы селективного определения сероводорода и меркаптанов /Ю, II/, основанные на изменении цвета индикаторных порошков при реакции с сероводородом и меркаптанами. По данным авторов работы /Ю/ на анализ требуется всего 2 литра газа, продолжительность анализа - 25 минут, чувствительность метода - 2 мг/м³. Указанные методики удобны для контроля газов в заводских условиях. Однако для их внедрения необходима оценка показателей точности методик в пределах рабочих концентраций сероводорода и меркаптанов в газах коммунально-бытового потребления и их гостирование.

Л и т е р а т у р а

1. ТУ 38.001292-77 "Газ для коммунально-бытового потребления" с изменением I.
2. ГОСТ 20448-75 "Газы углеводородные сжиженные топливные для коммунально-бытового потребления" с изменением I.
3. ГОСТ 22387.5-77 "Газ для коммунально-бытового потребления. Методы определения интенсивности запаха" (взамен ГОСТ 5560-56 в части раздела XII).
4. Карпик И.А., Гаврилов Л.Е. "Новый прибор для контроля интенсивности запаха горючих газов", Газовая промышленность, 1975, № 7, с.27-28.
5. Гаврилов Л.Е., Полозков В.Т. "Органолептическое исследование образцов сжиженного углеводородного газа", Сб. "Использование газа в народном хозяйстве", № II, 1970, 17.
6. Гаврилов Л.Е. Органолептическое исследование одорированных образцов природных газов", Газовое дело, № 10, 1972, 20.
7. Гаврилов Л.Е., Полозков В.Т. "Методика определения степени одоризации сжиженных углеводородных газов", р.с. "Переработка газа и газового конденсата", ВНИИГазпром, М., 1969, № 3, 25.
8. Временные нормы и технические условия одоризации сжиженных углеводородных газов бытового и коммунально-бытового назначения, утвержденные Мингазпромом по согласованию с Госгортехнадзором СССР от 21 июля 1969 г. и продленные до 01.01.1981 г.
9. ГОСТ 22985-78. "Газы углеводородные сжиженные. Метод определения сероводорода и меркаптановой серы".
10. Мишина Л.А., Брянцева И.Н., "Селективное определение содержания сероводорода и меркаптанов в газе", Газовая промышленность, № 12, 1975, 36.
11. Авторское свидетельство СССР № 720355 (Б.И. № 9, 1980 г.)