

有关天然气加臭的问题与回答

1. 天然气加臭剂的国际和国家标准

在经济全球化日益发展的今天，国际标准组织 ISO 所制订和颁布实施的标准越来越为众多国家等效采用或借鉴采用，ISO 13734:1998 就是国际标准组织为天然气加臭而制定的标准。中国标准 GB/T 19206-2003 等同采用了 ISO 13734:1998 标准。

在 ISO 13734:1998 和 GB/T 19206-2003 标准中的引言部分，给出了对天然气进行加臭的计算依据以及用于天然气加臭的加臭剂应满足的要求(条款 a)至 e)部分):

- a) 加臭剂应有一种强烈的臭味;
- b) 臭味应独特，并与其他常出现的臭味不易混淆;
- c) 臭味应是令人不愉快的，但不太讨厌的气味。当天然气与不同比例的空气稀释时，臭味特征应保持一致。
- d) 在加臭剂加入的浓度范围内，加臭的天然气不能有毒或有刺激性，并且加臭剂的加入不能导致产生显著量的有害燃烧产物。
- e) 加臭剂应是挥发性的，并应在气相和储存过程中足够稳定。加臭剂不能在燃烧器和安全装置上产生沉积物。

在列举部分含硫加臭产品之后，引言部分同时指出：虽然上述硫化物满足 a) 至 e) 的基本要求，但也不排除其他化合物(如非硫化物)的适宜性，只要它们能满足这些基本要求。

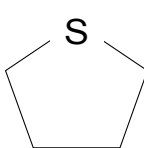
从上述条款我们可以得知，该标准提出了加臭剂应满足的条件和要求，并非规定了只准使用什么产品，反而为人们的技术创新指出了方向。10 年之后的今天来看，该标准的制订依然是具有相当的技术前瞻性：它没有阻碍人们对不含硫的加臭剂的研发和应用。

在德国，大规模的天然气利用已经历了近 40 年的历史，从众多以天然气为原料和主要生产资料的工业客户得到的反馈意见表明：处理和应对天然气中所含有的硫(无论是原有还是后来添加)，是令客户们在天然气利用过程中一件头痛和烦恼的事情。燃气中的硫不仅对工艺过程中的催化剂、燃料电池生产造成影响，还对玻璃、表面热处理等行业的产品质量、供气管道和设施的使用寿命和效率等造成负面影响。2009 年，欧盟将实施车用天然气加气站的燃气质量标准。在该标准中，对于车用天然气中的总硫含量，规定为不得高于 10ppm(相当于 8.5mg/m³)。

由此我们看出，对于无硫加臭剂的研发和使用，正是燃气供应企业在满足加臭标准和要求的前提下，为满足客户对燃气质量的更高要求而采取的一种积极措施，是燃气企业采用新技术、为保护环境做出更多贡献的驱动使然。

2. 加臭剂的种类和投加量

目前燃气公司所用的加臭剂的类型，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：

Name 指标	Einheit 单位	Tetrahydrothiophen 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-kategorie 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%

目前欧洲部分国家天然气加臭情况:

国名	加味剂名称	加味剂浓度 mg/ m ³
比利时	四氢噻吩	20
	硫醇类混合物	-
	无硫加臭剂	-
德国	四氢噻吩	18
	硫醇类混合物	5-10
	无硫加臭剂	15
法国	四氢噻吩	25
	硫醇类混合物	-
	无硫加臭剂	-
意大利	四氢噻吩	30
	硫醇类混合物	6-10
	无硫加臭剂	-
荷兰	四氢噻吩	18
	硫醇类混合物	-
	无硫加臭剂	-
瑞士	四氢噻吩	25
	硫醇类混合物	-
	无硫加臭剂	15
奥地利	四氢噻吩	22
	硫醇类混合物	-
	无硫加臭剂	15

3. 加臭剂的气味

气味的甄别和强度确定因人们的个体差异而不同，因此在研发和后续的确过程中，都需要我们遵循相关的标准。加臭剂的K值都是根据 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”的测定而得出。

对于无硫加臭剂的警示气味不足的说法，使用了无硫加臭剂的燃气公司的反映恰恰相反，无硫加臭剂的味道让人更敏感，下面的统计数据就说明了这种情况。

石荷州无硫加臭剂转换前后报警数量比较

		转换前 THT		转换后 S-Free	
		06-07 年/12-1 月	错误	07-08 年/12-1 月	错误
区域 1	TB-1 H	7	3	3	1
	TB-1 N	2	2	1	0
	TB-1 Y	0	0	3	0
	TB-1 S	2	0	5	4
	TB-1 M	6	4	8	3
	TB-1 F	3	2	3	1
		20	11	23	9
区域 2	TB-2 D	11	5	6	2
	TB-2 P	7	5	5	1
	TB-2 Z	0	0	0	0
	TB-2 S	4	4	1	0
	TB-2 K	4	3	5	0
	TB-2 A	9	4	11	4
	TB-2 U	8	4	13	7
		43	25	41	14
区域 3	TB- 3 T	33	11	71	17
	TB- 3 A	29	11	50	21
	TB- 3 H	25	9	24	3
	TB- 3 M	1	0	8	1
		88	31	153	42
总量		151	67	217	65

E. ON-Hanse 燃气公司统计

梅克伦堡州无硫加臭剂转换前后用户报警的比较

时间段	错误报警数	燃气味道	总数
01.03.2006 - 28.02.2007 转换前	84	87	171
01.03.2007 - 06.02.2008 转换后	65	139	204

上面的数据是德国北部梅克伦堡州其中 80000 燃气用户转换为无硫加臭剂后的报警比较。数据的比较结果同样证明了，在转换使用了无硫加臭剂后，更增加了用户的警惕性。以前人们认为家里就应该是这样的味道(在极少量漏气的情况下)，正是由于无硫加臭剂的味道有所不同，而且是强烈的刺

激的味道，使得那些从前没有引起警惕的极少量的泄漏，在转换后作为燃气泄漏报警了，当检修人员前来察看时，果然发现了很久就已经存在的极小的漏气现象，与此同时，报警的错报率下降。

4. 关于燃烧产物

目前使用的加臭剂中，含硫的(硫醇类、四氢噻吩)或不含硫的(无硫加臭剂)均符合加臭剂的使用标准。

众所周知，天然气是目前清洁且环保的能源之一，根据气源、存储和处理方法的差异，会有少量的硫化氢、氧硫化碳、二硫化碳及有机硫化物、二硫醚、硫醇和噻吩(硫杂环)存在，由于加臭可能使天然气中硫的含量增高，而天然气中的硫会对管道及相应供气设施的寿命造成损害。

就其燃烧的产物来讲，我们设定加臭剂投加量均为 $15\text{mg}/\text{m}^3$ ，在其燃烧后：

四氢噻吩二氧化硫(SO_2)的排放量 $10.9\text{mg}/\text{m}^3$ ；

叔丁基硫醇二氧化硫(SO_2)的排放量 $6.39\text{mg}/\text{m}^3$ 。

无硫加臭剂二氧化氮(NO_2)的排放量 $0.28\text{mg}/\text{m}^3$ ；

二氧化硫(SO_2)和二氧化氮(NO_2)都是具有刺激性的气体，就排放这两种有害气体质量分数而言，四氢噻吩是无硫加臭剂的39倍。相比之下，无硫加臭剂燃烧排放危害要少很多。

大气中二氧化氮(NO_2)的排放主要由燃烧产生，任何燃烧都需要氧气的助燃，除非使用纯氧。我们都了解，空气中的氧气仅占21%，而氮气则占到78%，其它占1%。通常燃烧1立方米的天然气需要10立方米的空气助燃，包括我们日常生活中每一次使用打火机和火柴，空气中的氮气都要在燃烧的条件下发生反应。以我们目前拥有的知识和技术水平，全部取消燃烧以达到杜绝污染物排放是不现实的，每一次燃烧全部使用纯氧助燃也是难以达到的，只能是在可能的条件下，减少污染物的排放。我们选择低硫份的燃煤以减少二氧化硫的排放，选择使用天然气替代燃煤更是巨大的进步。同样，选择无硫加臭剂则是将使用天然气的环境效益推向一个更高的水平。

5. 丙烯酸酯的聚合反应与无硫加臭剂

任何一件事情的发生都是有条件的，说到丙烯酸酯的危险，首先要确定是在液态下还是气态下：在液态下储存：使丙烯酸酯聚合的条件有高温、阳光、金属离子(不符合要求的储罐)。和中国一样，在德国同样有使用危险品的法规和要求，德国气、水协会包括生产商对加臭剂的储存也有规定，满足了这些规定，上述发生聚合的条件则根本不存在，没有聚合的条件当然也就无法发生聚合，这是其一。其二，丙烯酸酯不等于无硫加臭剂，尽管无硫加臭剂主要成分丙烯酸酯，而且生产丙烯酸酯的厂商都知道其产品的性质，所以在出厂时都配有防止聚合的阻聚剂，就是为了保证丙烯酸酯在产品出厂后运输过程中和在用户中的储存安全。其三，无硫加臭剂的生产商在配制无硫加臭剂时又附加了“过量的”稳定剂，以提高无硫加臭剂的安全稳定性。

6. 丙烯酸酯的水解反应和无硫加臭剂

丙烯酸酯的水解条件是在高浓度的情况下才能发生，对于我们使用的无硫加臭剂，特别是在进入燃气管道呈气态后且浓度非常稀薄的情况下，根本没有水解的条件，所以在管道中水解的危害不存在。如果是在加臭机的储罐里，理论上讲遇到水分会出现水解，例如有水渗入。但是水解反应需要催化剂，像铁锈、酸或碱性副产品，这些作为水解催化剂的物质在加臭机的储罐里也没有，所以在加臭机中发生水解也没有可能。

7. 加臭剂在较高温条件下的稳定性

任何加臭剂的使用都有一定的条件和范围以及使用要求，目前所使用的所有加臭剂都属于易燃危险品，在使用和操作的时候，还应遵循相应的针对危险品的有关规定。对于同为三类易燃品的四氢噻吩和无硫加臭剂，它们的存储条件和使用要求是一致的。

四氢噻吩的使用和储存条件：储存于阴凉、通风的库房。远离火种、热源。库温不宜超过30℃，保持容器密封。保质期1年。（摘自四氢噻吩产品安全技术说明）

无硫加臭剂的使用和储存条件：避免储存在高温和阳光直射场所，阴凉储存，保持容器密封。保质期2年。（摘自无硫加臭剂产品安全技术说明）

至于无硫加臭剂在高温下的稳定性问题，德国气水科技协会(DVGW)已经通过第三方研究机构进行了实验测试，结果证明其稳定性不存在问题。

8. 加臭剂对调压器皮膜材料的影响

加臭剂——特别是无硫加臭剂——在燃气管道内的存在状态为气态，对以丁腈橡胶和全氟橡胶为材料的调压器皮膜来说没有不良影响。需要引起注意的是，不能让液态的加臭剂和这些部件接触。在德国的加臭技术标准中也规定了加臭点要设在调压器的后面，当加臭剂气化并与燃气混合之后呈气态时，则对皮膜材料没有任何影响。在不同压力条件下，无硫加臭剂在天然气中的溶解度以及与其它材料的相容性都优于其它加臭剂。

9. 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。即便是在德国这样天然气利用时间较长、行业法规与标准相对完善的国家里，由于各种原因造成的燃气事故依然时有发生。只有通过进一步完善相关的标准，加强员工的技术培训，有目的、有计划地对燃气管网实施改造，严格日常运行管理，才能将发生事故的可能性降至最低。

10. 关于专利与垄断

关于对专利会带来垄断、进而影响到对客户的服务的担忧，我们有必要从这两者的定义以及专利为社会发展带来的影响进行分析。

专利的含义是：专利是受法律规范保护的发明创造，它是指一项发明创造向国家审批机关提出专利申请，经依法审查合格后向专利申请人授予的在规定的时间内对该项发明创造享有的专有权。

专利的两个最基本的特征就是“独占”与“公开”，以“公开”换取“独占”是专利制度最核心的核心，这分别代表了权利与义务的两面。

垄断的定义：中国《反垄断法》在第一章第三条指出，垄断行为包括：

(一)经营者达成垄断协议；(二)经营者滥用市场支配地位；(三)具有或者可能具有排除、限制竞争效果的经营者集中。

在各种垄断现象中，确有专利、版权、商标、商业秘密等法律和习俗保护而形成的垄断，但这种垄断与《反垄断法》中界定的垄断截然不同。之所以造成这些垄断，是因为我们认为这些垄断对社会有好处，所以通过法律或者习俗保护起来，如果我们是期待生活在一个美好的社会中的话，这种垄断就也不会是我们所反对的。例如金庸小说的发表、转载、改编的权利在他作者个人的手中、飞利浦 DVD 的双层刻录专利我们不能随便使用、可口可乐的配方我们不能去偷盗过来、麦当劳这个商标不是任何餐厅都可以使用等等，这些都是由版权、专利法、商业秘密、注册商标等保护起来的垄断。

而事实上，正是可以有这些垄断存在，作家才会挖空心思去写作，企业才会继续投入重金在技术上搞发明创造和突破创新，同时，因为注册商标的保护，商家也才会珍惜他们的声誉，而用尽全力在自己的商店内杜绝假冒伪劣产品。通过专利和其他法律形式，保护知识产权，尊重和保护他人的发明创造和劳动，是一个社会文明进步、法制健全的标志，是鼓励研究和发明的前提，是变革和创新的动力。因此，上面所说的垄断，也恰恰是企业提供更好的服务的驱动力，与广大用户所期待的目标也是一致的。

针对天然气加臭剂和其他相关问题，我们给出了以上十个不同方面的问题与讨论。任何新生事物和技术进步都需要经历这种由不解到理解、由试用到普及的过程，随着时间的推移，人们对环境保护和环境质量会越来越重视，通过一点一滴的积累，达到改善环境质量的目标，必将成为人们的行为指南。

如您还有其他相关问题，请联系：

EITEP GmbH

Am Listholze 82, 30177 Hannover, Germany

Tel. +49 (0)511 90 99 2-18, Fax +49 (0)511 90 99 2-69

郭青 guo@eitep.de, 13021247071

www.eitep.de, www.etc-beijing.cn