

Schwefelreduzierte Odorierung durch Odoriermittelgemische

Michael Goschin, Hermann Kuhrmann und Rudolf Rawe

Gasodorierung, Odoriermittelgemische, Olfaktometrie, Geruchsschwelle, Warngeruchsstufe, K-Wert, THT, TBM, Spotleak 1005, Schwefelkomponenten

Summary

Experiences with the odorant mixture (TBM/THT) Spotleak 1005 for odorisation of the natural gas in Berlin a very small injection concentration are represented. The guarantee of the warning smell stage 2 demanded after DVGW set of rules G 280 is proven. The K-value for the odorant mixture could be determined by two independent institutions and the correctness of the small injection rate was confirmed. The natural gas keeps a gas-typical smell. The smell type remains the same with varying gas quality. The sulfur concentration in the natural gas amounts to only approx. 2,5 mg/m³ more than natural gas without odour. The costs of the odorisation can be strongly lowered.

Zusammenfassung

Erfahrungen mit dem Einsatz des Odoriermittelgemisches (TBM/THT) Spotleak 1005 bei der Erdgasodorierung in Berlin mit einer sehr geringen Injektionskonzentration werden dargestellt. Die Sicherstellung der nach DVGW-Regelwerk G 280 geforderten Warngeruchsstufe 2 wird nachgewiesen. Ein K-Wert für das Odoriermittelgemisch konnte von zwei unabhängigen Institutionen ermittelt werden und die Richtigkeit der geringen Injektionsrate bestätigt werden. Das Erdgas behält einen gastypischen Geruch. Der Geruchstypus bleibt bei schwankender Gasqualität gleich. Die Schwefelkonzentration im Erdgas beträgt nur ca. 2,5 mg/m³ mehr als im unodorierten Erdgas. Die Kosten für die Odorierung können stark gesenkt werden.

1. Einleitung

In Berlin wird seit dem 2.1.2001 das in der Stadt verteilte Erdgas mit einem Odoriermittelgemisch der Firma ATOFINA, bestehend aus 30 Gew.% TMB (tert. Butylmercaptan) und 70 Gew.% THT (Tetrahydrothiophen), Handelsname Spotleak 1005 erfolgreich odoriert. Nachfolgend werden die Erfahrungen über fast 3 Jahre dargestellt. Die Erfahrungen werden durch diverse, mehrfache unabhängige olfaktometrische Messungen der Geruchsintensität untermauert.

2. Grundlage

Erdgas ist ein Naturprodukt unterschiedlichster Zusammensetzung. Es enthält neben einer Vielzahl aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe auch verschiedene Schwefelverbindungen. Die Zusammensetzung des Erdgases kann innerhalb kürzester Zeit erheblich schwanken. Die niedrigen Kohlenwasserstoffe sind geruchlos. Höhere Kohlenwasserstoffe und Schwefelverbindungen riechen, teilweise sogar extrem. Laut DVGW-Arbeitsblatt G 280 [1] müssen Erdgase, die von öffentlichen Gasversorgern verteilt werden, bei einer Konzentration von 0,8 Vol % Erdgas in der Luft einen hinreichenden Geruch (Warngeruch) haben. Sofern sie diesen nicht aufweisen, müssen sie odoriert werden.

Die DIN EN ISO 13734 [2] fordert von Odoriermitteln, dass es sich dabei um eine „intensiv riechende organische Chemikalie oder Kombination von Chemikalien handelt, die dem Erdgas in niedriger Konzentration zugesetzt wird und die einen charakteristischen, kennzeichnenden (normalerweise unangenehmen) Warngeruch verleiht, so dass Gasleckagen unterhalb der unteren Zündgrenze wahrgenommen werden können. Der Geruchscharakter muss bei verschiedenen Verdünnungen des Erdgases mit Luft gleich sein.“ Da das Erdgas natürlicher Weise riechbare Substanzen enthält, können nur diese als Odoriermittel dienen, da ansonsten die Geruchscharakteristik unterschiedlich wäre.

3. Die Situation der Gasversorgung in Berlin

Berlin hat ein Versorgungsgebiet mit einem Gasnetz von über 6700 km und ca. 700.000 Kunden. Das Erdgasnetz Berlins besteht aus Hoch-, Mittel- und Niederdruckleitungen. Erdgas wird über sechs verschiedene Übernahmestationen nach Berlin geliefert. Außerdem unterhält Berlin einen Aquifer-Erdgas-Speicher. Das Erdgas wird an vier Übernahmestationen odoriert sowie an zwei zentralen Stellen innerhalb der Stadt. Die Odoriermittelüberwachung erfolgt an 56 Regleranlagen und 41 Straßenkappen.

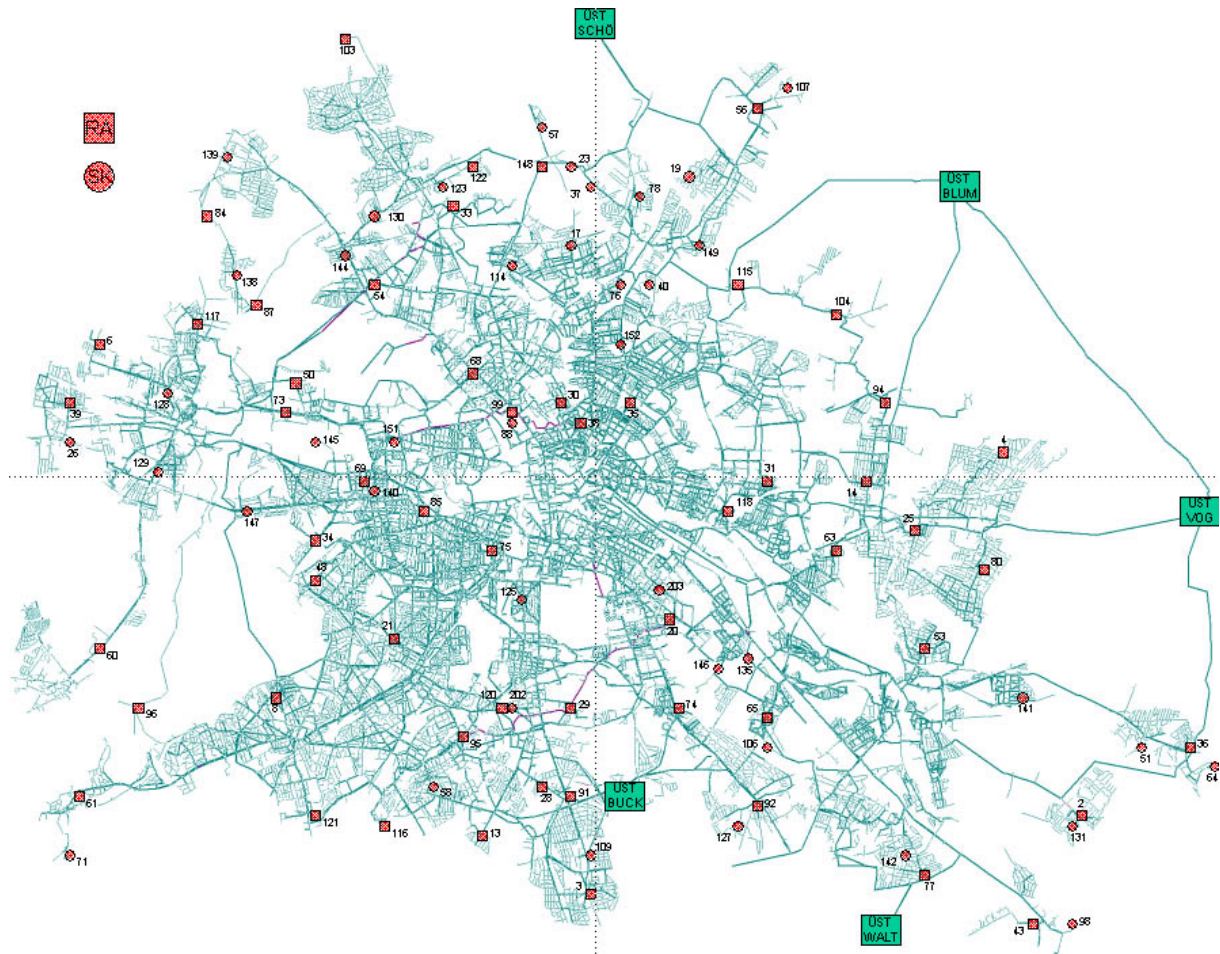


Bild 1: Verteilung der Odoriermessstellen im Gasnetz Berlins

An den Übernahmestationen wird sowohl die Kohlenwasserstoffzusammensetzung, als auch die Schwefelkonzentration des Erdgases kontinuierlich registriert. Hierbei konnten die oben genannten Schwankungen der Erdgaszusammensetzung festgestellt werden.

Das sibirische „Russengas“ besteht zu über 98 % aus Methan und hat einen Brennwert von ca. 11,1 kWh/m³. Die Konzentration der natürlichen Schwefelverbindungen ist mit ca. 0,7 mg/m³ nur gering.

Das Nordseeverbundgas besteht zu über 80 % aus Methan und hat einen Brennwert von ca. 11,4 kWh/m³. Die Konzentration der natürlichen Schwefelverbindungen ist mit über 14 mg/m³ deutlich höher.

Es können Mercaptane (durchschnittlich 0,4 mg/m³), H₂S (durchschnittlich 0,3 mg/m³) und COS (durchschnittlich 0,8 mg/m³) nachgewiesen werden. Teilweise wurden jedoch auch Spitzenkonzentrationen von über 50 mg/m³ COS und ca. je 10 mg/m³ Mercaptane und H₂S nachgewiesen. Diese Schwefelverbindungen werden bis an das Netzende transportiert und tragen hier neben dem Odoriermittel zur Riechbarkeit des Erdgases bei.

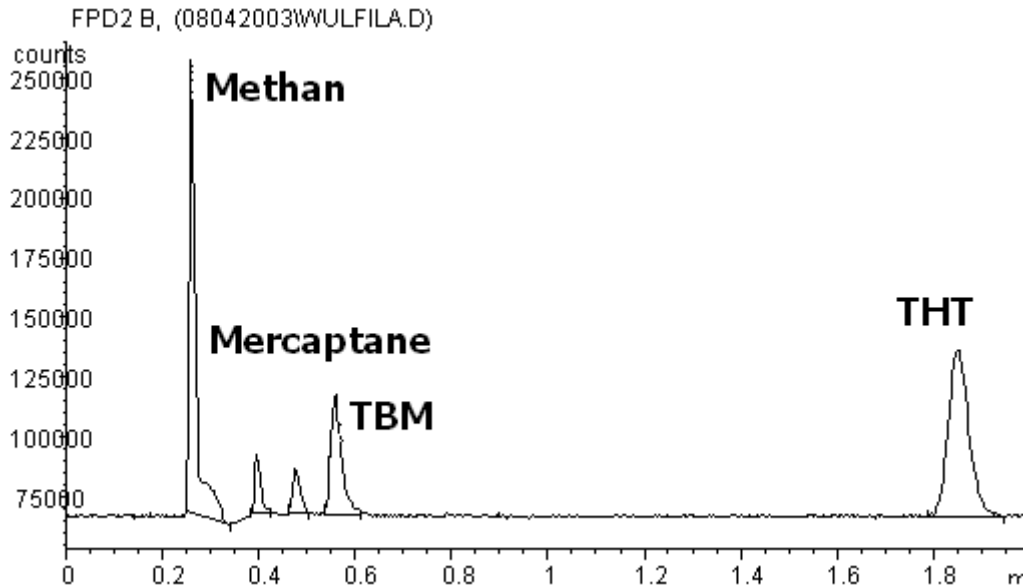


Bild 2: Schwefelkomponente und Odoriermittel am Netzende

4. Odorierung und Überwachung

Das in Berlin verwendete Odoriermittelgemisch Spotleak 1005 wird in den Wintermonaten mit einer Konzentration von 5 mg/m³ und in den Sommermonaten mit einer Konzentration von 7 mg/m³ eingesetzt.

Die am Netzende wiedergefundene Odoriermittelkonzentration liegt für beide Odoriermittelkomponenten THT und TBM zwischen 37 und 100 %. Mehrbefunde über 100 % können auf Memoryeffekte aus dem Netz zurückgeführt werden.

	1.8.02	5.9.02	1.10.02	5.11.02	6.12.02	20.12.02	13.1.03	3.3.03	3.4.03	8.5.03
TBM gemessen	1,6	0,8	1,3	0,6	1,0	0,8	0,8	1,5	1,3	1,7
THT gemessen	2,7	3,8	3,7	1,3	1,9	4,2	2,5	3,1	2,6	3,7
TBM SOLL [mg/m³]	2,1	2,1	2,1	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	2,1
THT SOLL [mg/m³]	4,9	4,9	4,9	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	4,9
TBM IST [%]	76	38	62	40	67	53	53	100	87	81
THT IST [%]	55	78	76	37	54	120	71	89	74	76
Geruchstufe	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

Tabelle 1: Vergleich zwischen injiziertem Odoriermittel und Wiederfindung am Netzende

Neben der Ermittlung der Odoriermittelkonzentration werden die entnommenen Gasproben organoleptisch untersucht. Hierfür wird die Gasprobe mit Luft auf eine Konzentration von 0,8 % verdünnt und anschließend organoleptisch analysiert. Bei einem deutlichen Warngeruch wird der Probe die Geruchsstufe 2 zugeschrieben. Das Erdgas gilt damit als ausreichend odoriert.

Zusätzlich zu der regelmäßigen Odoriermittelkontrolle im Netz werden täglich die Gasgeruchsmeldungen der Bevölkerung registriert. Die Erfahrungen der letzten 2,5 Jahre haben gezeigt, dass eine Anzahl von ca. 30 Gasgeruchsmeldungen über den Tag und alle Stadtbezirke verteilt normal sind.

Störmeldungen pro Tag

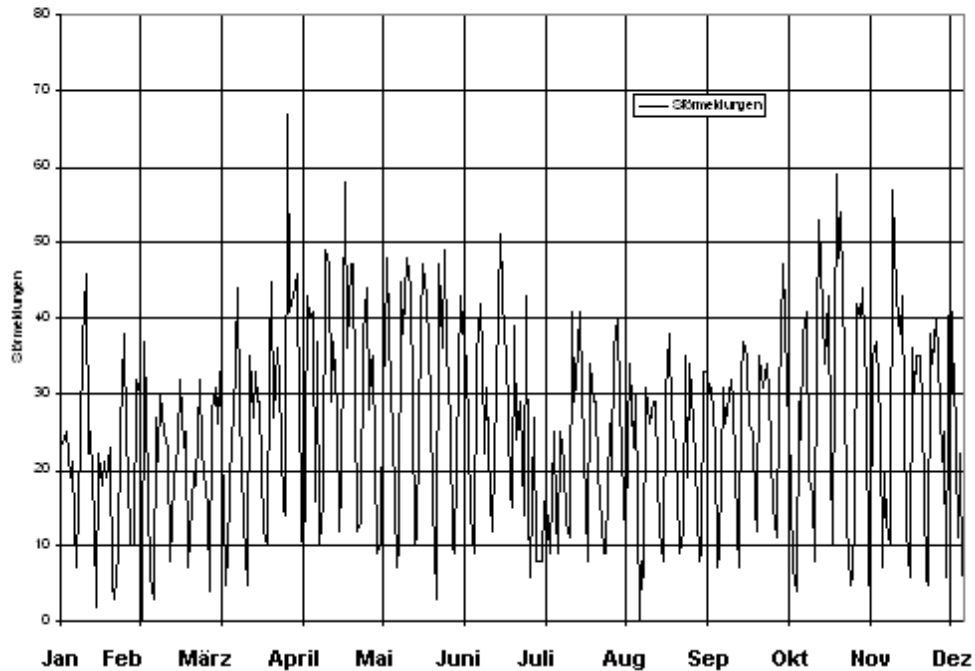


Bild 3: Gasgeruchsmeldungen der Bevölkerung Berlins

Abweichungen in der Anzahl der Gasgeruchsmeldungen weisen auf eine Überfrachtung des Erdgases mit geruchsintensiven Substanzen hin. Hierbei handelt es sich nach den in Berlin gemachten Erfahrungen immer um Schwefelkomponenten, wobei der Anteil an Mercaptanen (Ethyl- und Methylmercaptane) eine entscheidende Rolle spielt. Konzentrationen an Mercaptanen von über 2 mg/m^3 führten zu über 100 Gasgeruchsmeldungen, was einer Stoßodorierung gleichkommt und Probleme bei der Abarbeitung mit sich zog.

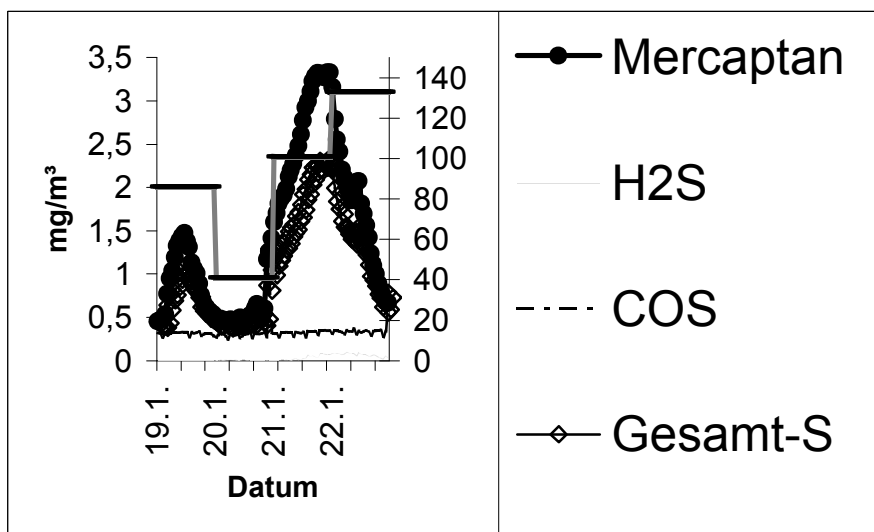


Bild 4: Konzentrationen unterschiedlicher Schwefelverbindungen und Gasgeruchsmeldungen aus der Bevölkerung

5. Erfahrungen mit dem Odoriermittelgemisch

Die Ergebnisse von 700 Meßwerten nach fast 3 Jahren Einsatz des Odoriermittelgemisches Spotleak 1005 haben gezeigt, daß bei einer Konzentration von $1,7\text{mg/m}^3$ ($0,5\text{ mg TBM} / 1,2\text{ mg THT}$) des Odoriermittel-Gemisches am Netzende in der Regel die Warngeruchsstufe 2 erreicht wird. Ausnahmen können durch Geruchsüberlagerungen und –subtraktionen entstehen.

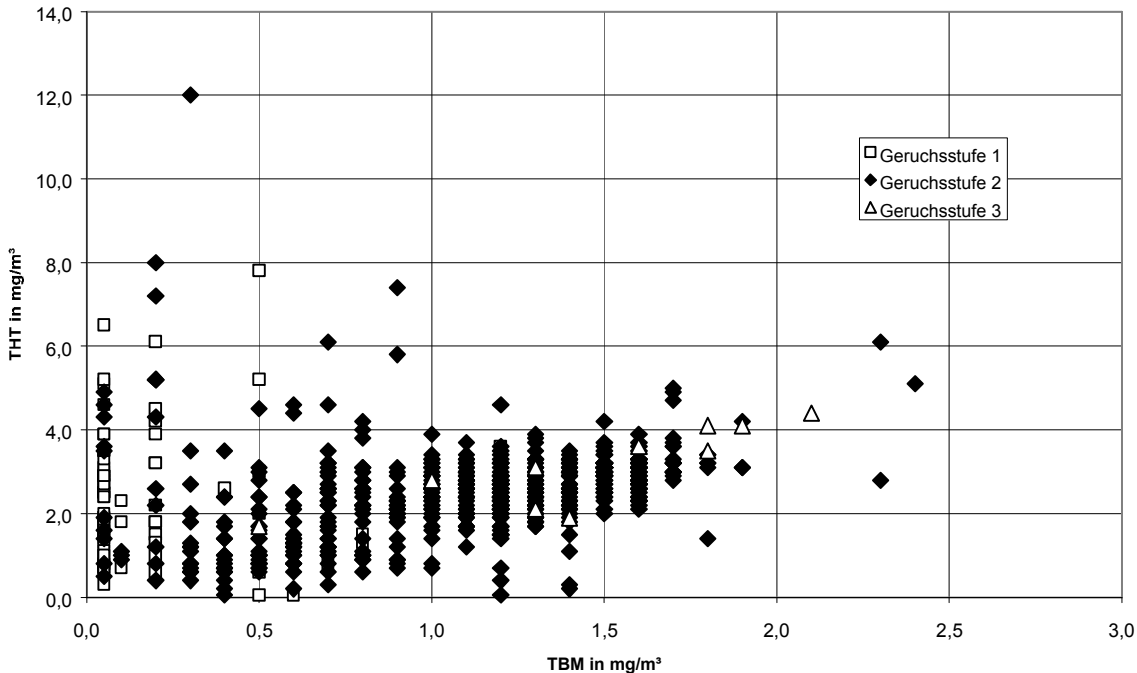


Bild 5: Messergebnisse der Odoriermittelkonzentration im Netz über ein Jahr (2002/2003)

Von den 97 in Berlin beobachteten Messstellen konnten im Sommer nur 8, im Winter nur 3 als unzureichend odoriert registriert werden. Alle übrigen Messstellen hatten eine ausreichende Odorierung erfahren. Die unzureichende Odorierung beruht vermutlich auf Absorptionen im Netz. Sack- oder Endleitungen waren meist nicht der Grund einer mangelhaften Odorierung.

Bewertung der Meßstelle	Sommer	Winter
ausreichend odoriert	89	94
ungenügend odoriert	8	3

Tabelle 2: Anzahl der Odoriermessstellen im Hinblick auf die Bewertung der Odorierung

6. Olfaktometrische Bestimmung der Mindestodoriermittelkonzentration von Spotleak 1005

Ziel der nachfolgend beschriebenen Untersuchungen der Fachhochschule Gelsenkirchen ist es, den sog. K-Wert für die notwendige Konzentration des Odoriermittelgemisches Spotleak 1005 zu ermitteln, mit der ausströmendes Erdgas bei Erreichen von 20 % der unteren Zündgrenze (UZG = 4,0 Vol%) deutlich wahrnehmbar ist und damit die Warngeruchsstufe nach DVGW-Arbeitsblatt G 280 erreicht wird. Die Warngeruchsstufe entspricht der mittleren Geruchsintensität 2, bei

der jede Person mit durchschnittlicher physiologischer Kondition den Geruch mit Sicherheit als Gasgeruch wahrnimmt.

Über das dazu erforderliche Meßverfahren wurde im Rahmen des Erfahrungsaustausches der Chemiker und Ingenieure des Gasfaches am 21.09.2000 in Ulm sowie am 19.09.2002 in Bad Zwischenahn in dieser Zeitschrift ausführlich berichtet [3,4], so dass im folgendem unmittelbar auf die erzielten Ergebnisse eingegangen wird.

7. Geruchsintensität von Spotleak 1005 in Nordsee-Verbundgas

In Berlin wird Spotleak 1005 seit Anfang 2001 für die Odorierung beider eingesetzter Erdgasqualitäten – sibirisches „Russengas“ und Nordsee-Verbundgas – eingesetzt. Bezogen auf das Nordseeverbundgas (= Waltersdorfer Erdgas) ergibt sich z.B. die in Bild 6 dargestellte Abhängigkeit der Geruchsintensität von der Odoriermittelkonzentration in Luft.

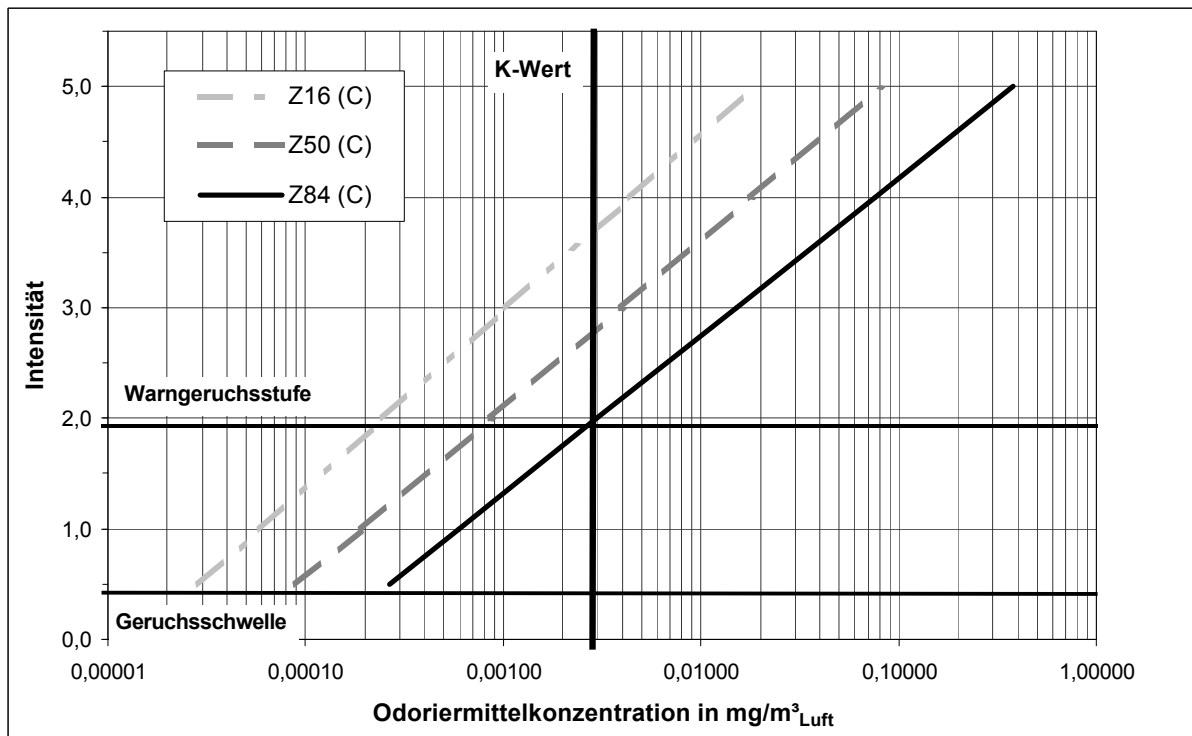


Bild 6: Geruchsintensität in Abhängigkeit von der Odoriermittel-Konzentration in Luft – Odoriermittelmischung 30% TBM/70% THT (Spotleak 1005) in Nordsee- Verbundgas (= Waltersdorfer Erdgas)

Die eingezeichneten Geraden (Z-16, Z-50 und Z-84) geben an, bei welcher Konzentration 16 %, 50 % und 84 % der Probanden eine bestimmte Geruchsintensität wahrnehmen (Bild 6). Damit im statistischen Sinne jeder die Warngeruchsstufe wahrnimmt, muss die Konzentration grundsätzlich so gewählt werden, dass 84 % der Probanden die Intensitätsstufe 2 (= Warngeruchsstufe) melden. Die entsprechende Z-84-Gerade wird zur Bestimmung des K-Wertes herangezogen (K-Wert hier 0,003 mg/m³). In den folgenden Bildern wird deshalb nur noch der Verlauf der Z-84-Intensitätsgeraden dargestellt.

8. K-Wert Bestimmung von Spotleak 1005

Da Erdgase einen Eigengeruch aufweisen können, wird im Sinne der G 280 die Bestimmung des „richtigen“ K-Wertes grundsätzlich an Odoriermitteln in geruchsneutralen Gasen, in der Regel Methan durchgeführt. Die entsprechenden Ergebnisse für Spotleak 1005 (30 Gew.-% TBM / 70 Gew.-% THT) sind anhand der Z-84-Geraden in Bild 7 dargestellt. Man entnimmt einen K-Wert von 0,0085 mg/m³.

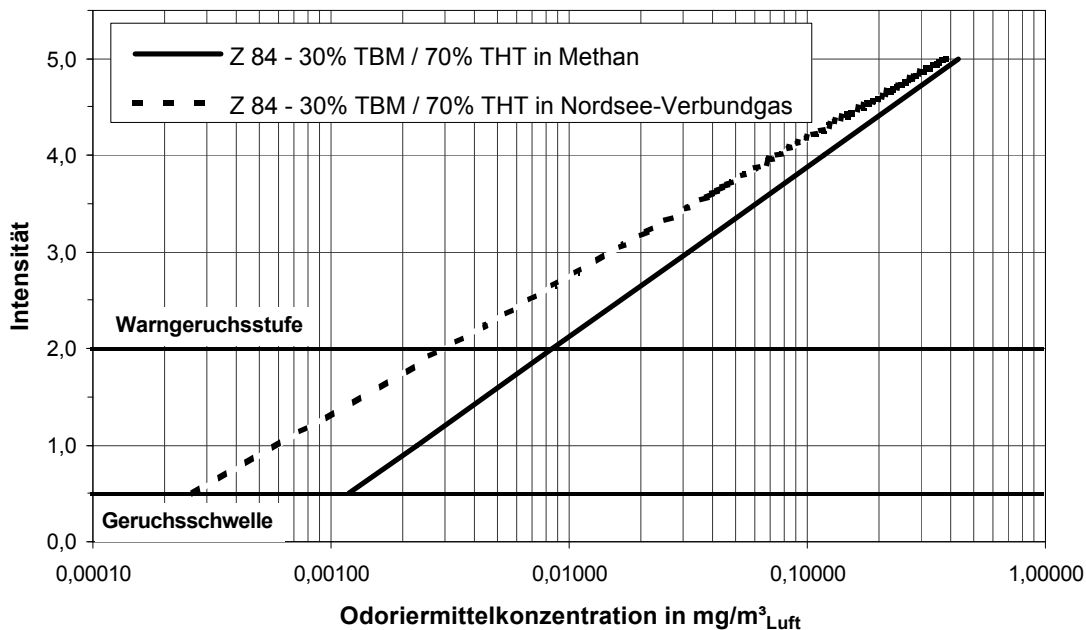


Bild 7: Vergleich der Z-84-Geruchsintensitätsgeraden von Spotleak 1005 in Methan und in Nordsee-Verbundgas (= Waltersdorfer Erdgas)

Der Vergleich mit der ebenfalls eingetragenen Z-84-Intensitätsgeraden für das Nordsee-Verbundgas aus Bild 6 ergibt eine geringere Konzentration des Odoriermittel-Gemisches als für das reine Methan. Dies ist mit dem Eigengeruch des Waltersdorfer Erdgases plausibel zu begründen. Es kommt zu einer Geruchsaddition von Odoriermittel und Erdgas-Eigengeruch, so dass eine im Vergleich zum Odoriermittel in reinem Methan geringere Konzentration benötigt wird.

Um die K-Wert-Bestimmung für Spotleak 1005 der FH Gelsenkirchen abzusichern, wurde ein weiteres Labor mit der Durchführung einer zweiten unabhängigen K-Wert-Bestimmung von der BEGA.tec beauftragt. Die Wahl fiel auf die OLFAtec GmbH, die sich im Gasfach schon mit der Bestimmung des K-Wertes für das schwefelfreie Odoriermittel S-Free einen Namen gemacht hatte. Die Untersuchung wurde an zwei in ihren Mischungsverhältnissen (TBM/THT in Methan) unterschiedlichen Odoriermittelgemischen durchgeführt:

- Gemisch 1 1,8/2,3 mg/m³ TBM/THT in Methan (=44:56)
- Gemisch 2 1,8/3,6 mg/m³ TBM/THT in Methan (=33:67)

Die Ergebnisse werden in Bild 8 den Messungen der FH Gelsenkirchen gegenübergestellt.

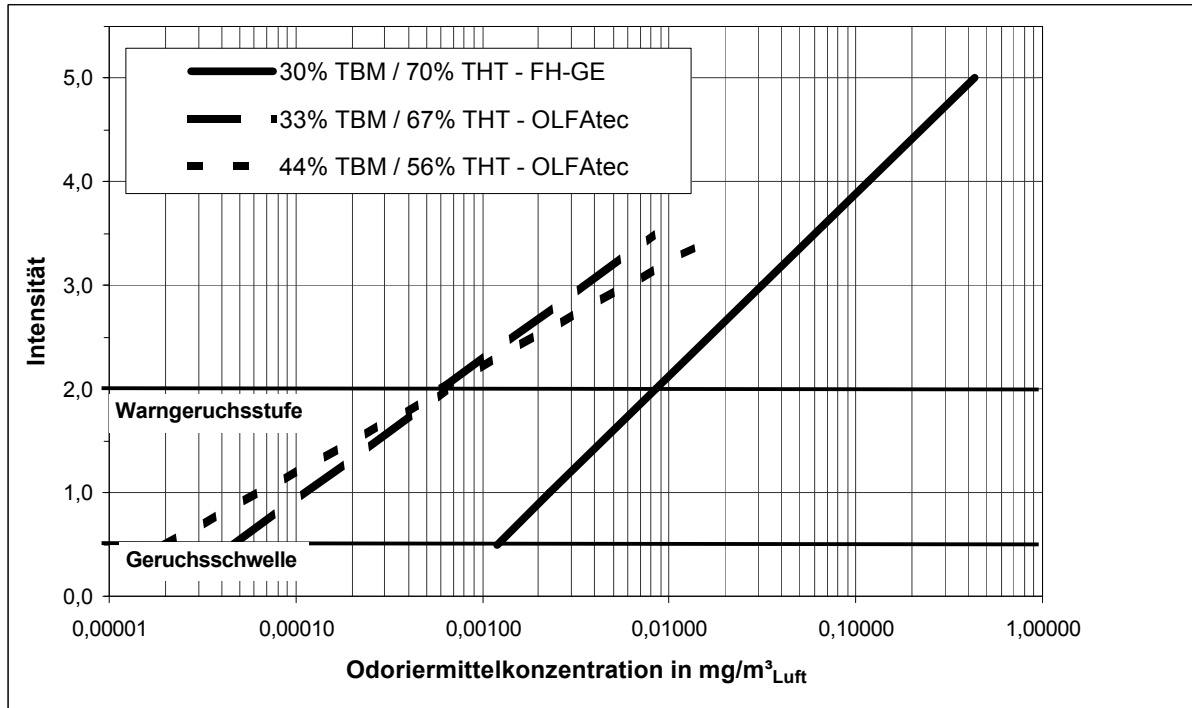


Bild 8: Vergleich der K-Wert-Bestimmung FH Gelsenkirchen/OLFAtec für unterschiedliche Mischungen von TBM/THT alle in Methan

Für den Geruchseindruck „deutlich wahrnehmbar“, also die Intensität 2 bzw. die Warngeruchsstufe, ergeben sich folgende K-Werte:

Gasgemisch	K-Wert (Z-84) Gemisch $\mu\text{g}/\text{m}^3$	K-Wert (Z-84) Gemisch mg/m^3
Olfatec TBM/THT 44:56	0,64	0,00064
Olfatec TBM/THT 33:67	0,60	0,00060
FH-Gelsenkirchen TBM/THT 30:70	8,50	0,0085

Tabelle 3: Odoriermittelkonzentration an der Warngeruchsstufe (K-Werte)

Zur Begründung der geringeren K-Werte weist OLFAtec darauf hin, dass das eingesetzte Probandenteam bei der Kalibration mit n-Butanol den festgelegten Grenzwert von 20 – 80 ppb zwar eingehalten hat, jedoch mit 23,8 ppb (Meßtag 1) und 20,1 ppb (Meßtag 2) um den Faktor 2 empfindlicher als das statistische Mittel von 50 ppb war. Mit den aufgeführten Tages- Durchschnittswerten ist das Team demnach als sehr empfindlich innerhalb des vorgegebenen Empfindlichkeitsfensters anzusehen.

Für die Festlegung einer Odoriermittelkonzentration wird daher von OLFAtec empfohlen, die erzielten Werte um den Faktor 2 nach oben zu korrigieren, so dass sich für die dem Spotleak 1005 weitgehend entsprechende Mischung von 33:67 ein K-Wert von 0,0012 mg/m^3 errechnet.

Die noch verbleibende Unterschreitung des K-Wertes der FH-Gelsenkirchen von 0,0085 mg/m^3 wird mit gerätespezifischen Unterschieden erklärt. Während die FH-Gelsenkirchen das Olfaktometer TO 6 verwendet, setzt OLFAtec das

weiterentwickelte Gerät TO 7 ein. Das geräuschärmere TO 7 erlaubt nach Auskunft von OLFatec eine stärkere Konzentration und damit geringere Ablenkung der Probanden, die den Faktor 3-4 ausmachen kann.

Im Vergleich zu den Messungen der FH Gelsenkirchen mit dem TO 6 errechnet sich daraus ein K-Wert von $0,0048 \text{ mg/m}^3$. Die noch um den Faktor 1,78 differierenden Meßergebnisse zweier unterschiedlicher Laboratorien sind im Rahmen olfaktometrischer Untersuchungen nicht unüblich und durchaus tolerierbar.

Der höhere Wert der FH Gelsenkirchen von $0,0085 \text{ mg/m}^3$ Luft liegt somit deutlich auf der sicheren Seite. Er entspricht einer auf das Erdgas bezogenen Odoriermittelkonzentration von $c_n = 1,1 \text{ mg/m}^3$ im Gas am Netzende. Dieser Wert wird durch die mehrjährigen Erfahrungen der GASAG in Berlin gut bestätigt, die in der Praxis mit $1,7 \text{ mg/m}^3$ Odoriermittelkonzentration am Netzende arbeiten.

9. Vergleich der Ergebnisse mit dem DVGW-Arbeitsblatt G280

Gemäß DVGW-Arbeitsblatt G 280 erfolgt die Bestimmung der Geruchsintensität eines Odoriermittels zur Ermittlung des K-Wertes in einem geruchlosen Gas. Das Arbeitsblatt enthält ein Diagramm mit den so ermittelten Intensitätsgeraden (Z-84) für reines TBM sowie THT. In Bild 9 wird die von der FH Gelsenkirchen ermittelte Z-84-Gerade für das Odoriermittelgemisch 30:70 (Spotleak 1005) in Methan den Werten für TBM und THT nach G 280 gegenübergestellt.

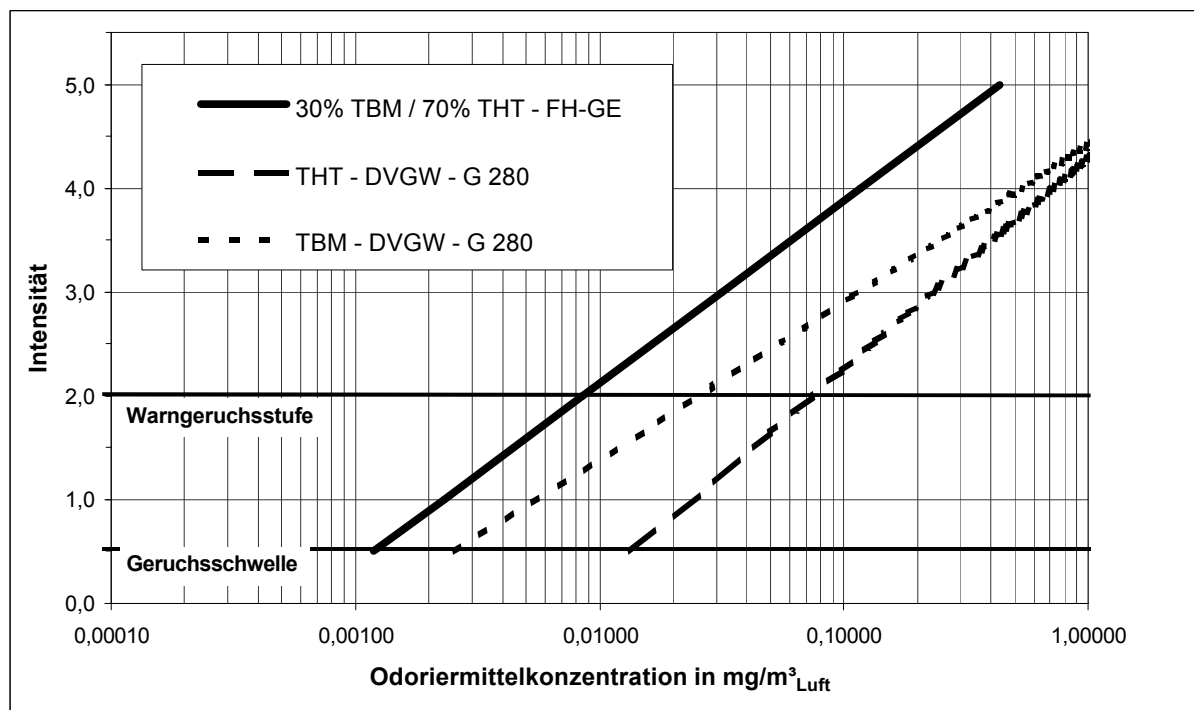


Bild 9: Intensitätsgerade des Odoriermittelgemisches 30:70 (Spotleak 1005) in Methan im Vergleich zu reinem TBM bzw. THT nach G 280

Bemerkenswert ist, dass die für Spotleak 1005 ermittelte Gerade trotz eines nur 30-prozentigen TBM Anteils deutlich geringere Konzentrationswerte ergibt als die in G 280 angegebene Gerade für reines, d.h. 100-prozentiges TBM. Aus dem oben geschilderten Vergleich der FH-Meßergebnisse mit OLFAtec kann jedoch eine zu geringe Konzentrationsangabe der von der FH Gelsenkirchen ermittelten Intensitätsgeraden mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden.

Dies legt die Vermutung nahe, dass der in G 280 angegebene K-Wert für TBM erhebliche Sicherheitsreserven beinhaltet und zu hoch angesetzt ist. In der Fachliteratur [5–7] finden sich entsprechende Hinweise. So kommt [6] zu dem Schluß, dass mit TBM nach G 280 odoriertes Erdgas schon weit vor Erreichen von 20% UZG (= 0,8 Vol %) deutlich zu erkennen, also die Warngeruchsstufe erreicht ist.

Zum anderen ergeben Messungen der FH Gelsenkirchen [3] an reinem TBM und THT in Methan deutlich geringere Konzentrationen für die TBM- Intensitätsgerade, als in G 280 angegeben. Sie sind zusammen mit der Intensitätsgeraden für das Odoriermittelgemisch 30:70 (Spotleak 1005) aus Bild 9 in Bild 10 aufgeführt.

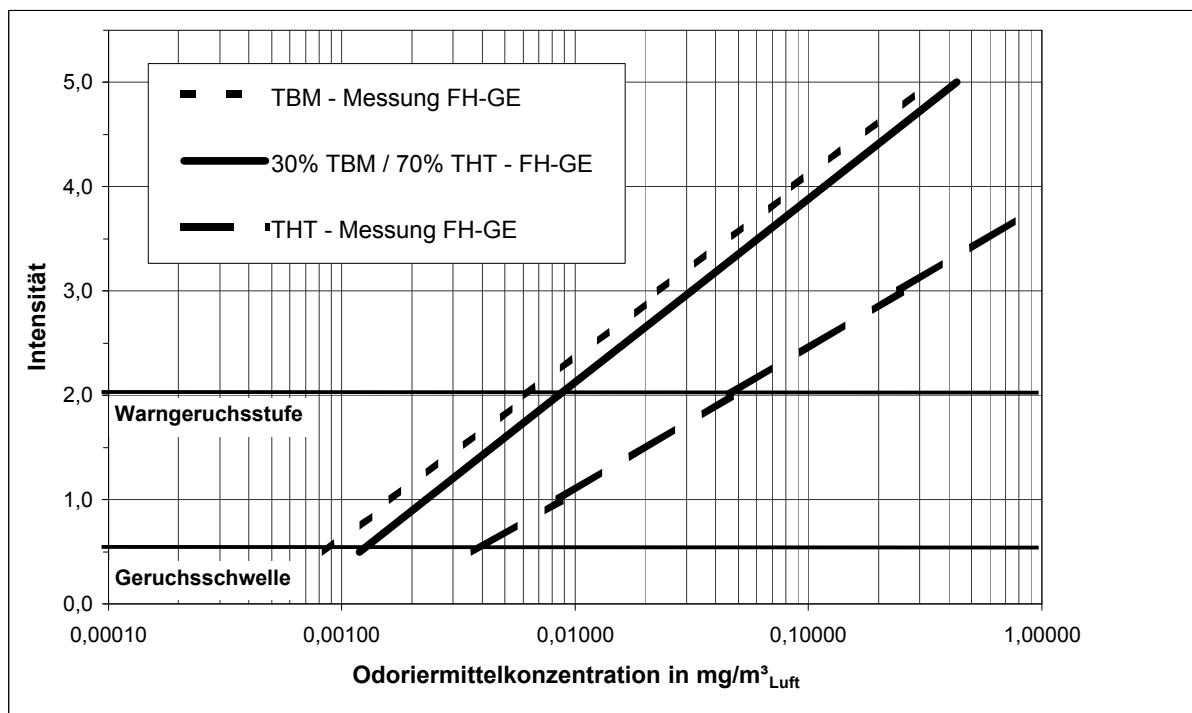


Bild 10: Meßergebnisse der FH Gelsenkirchen für TBM, THT und Odoriermittelgemisch 30:70 (Spotleak 1005) alle in Methan

Demnach liegt die Intensitätsgerade des Odoriermittelgemisches zwischen den Geraden der aus den reinen Einzelkomponenten TBM bzw. THT bestehenden Odoriermittel. Deutlich erkennbar wird der überproportionale Einfluss von TBM. Trotz eines nur 30-prozentigen TBM-Anteils verlagert sich die Intensitätsgerade für das Gemisch um 85% von THT in Richtung TBM.

10. Ergebnis

Auf Grund der Ergebnisse von über 2,5 Jahren Einsatz des Odoriermittelgemisches Spotleak 1005, den olfaktometrischen Messungen der Fachhochschule Gelsenkirchen und der Firma OLFATEC sowie den Literaturangaben für Odoriermittel kann festgestellt werden, dass es sich bei dem Odoriermittelgemisch Spotleak 1005 um ein sehr wirkungsvolles und wirtschaftliches Odoriermittel handelt. Die aus den Messungen und Erfahrungen resultierenden Mindestodoriermittelkonzentrationen werden in nachfolgender Tabelle dargestellt.

	K-Wert	Mindestodoriermenge
	in mg/m³	in mg/m³
TBM G 280	0,030	3,8
THT G 280	0,080	10,0
S-free	0,070	8,8
Spotleak 1005 laut Gelsenkirchen	0,009	1,1
Spotleak 1005 laut OLFATEC	0,001	0,2
Spotleak 1005 laut Berliner Erfahrungen	0,014	1,7

Tabelle 4: Vergleich von K-Werten und Mindestodoriermittelmengen

Der Einsatz von Spotleak 1005 im Vergleich zu dem bisher eingesetzten THT hat folgende Vorteile:

- Der als „gastypisch“ bekannte Schwefelgeruch wird von der Bevölkerung weiterhin erkannt.
- Die Schwefelemission kann im Vergleich zum Einsatz von THT auf 1/5 reduziert werden.
- Es kann mit einer Reduzierung der Kosten für Fasswechsel und Odoriermittel um 2/3 gerechnet werden.

Literatur

- [1] DVGW-Arbeitsblatt G 280: Gasodorierung.
Bonn, Deutsche Vereinigung des Gas und Wasserfaches, 1999
- [2] DIN EN ISO 13734 Erdgas - Organische Schwefelverbindungen verwendet als Odoriermittel -
Anforderungen und Prüfverfahren, 2000-09
Genève, Switzerland, International Organization for Standardization
- [3] Kuhmann, H.; Michael, S.; Rawe, R. und Schulz, K.:
Erfassung und Wahrnehmung von Leckgasmengen in der häuslichen Gasinstallation- Einsatz des
dynamischen Olfaktometers TO 6.
gwf Gas/ Erdgas 142 (2001) Nr. 1, S. 29/37
- [4] Goschin, M.; Kuhmann, H.; Pockrandt, T. und Rawe, R.:
Erfahrungen im Umgang mit Odoriermittelgemischen.
gwf Gas/ Erdgas 144 (2003) Nr. 1, S. 44/51
- [5] Schmidt, H.: Odorierung von Erdgas mit Mercaptanen.
gwf Gas/ Erdgas 125 (1984) Nr. 3, S. 142/148
- [6] Tröger, H.-J.: Erkennen von Gasleckagen an Installationsanlagen.
gwf Gas/ Erdgas 134 (1993) Nr. 4, S. 218/223
- [7] Schwab, H. u. a.: Erfahrungen bei der Odorierung mit TBM.
gwf Gas/ Erdgas 136 (1995) Nr. 3, S. 133/140