

DEKONTAMINACE LIKVIDOVANÝCH KOVOVÝCH ZAŘÍZENÍ ZNEČIŠTĚNÝCH ODORANTEM PŘI PŘEPRAVĚ ZEMNÍHO PLYNU

Petr Buryan, Sjarhei Skoblia

*Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, buryanp@vscht.cz*

V textu je popsán nový způsob asanace železného šrotu znečištěného odorantem zemního plynu - tetrahydrothiofenem, který dosud byl před recyklací asanován chlornanem. Nový, velmi snadný a v běžných podmínkách aplikovatelný postup umožňuje železný odpad zpracovat na kvalitu umožňující jeho recyklaci bez aplikace ekonomicky a ekologicky náročných opatření. Laboratorně plynově-chromatograficky a olfaktometricky bylo prokázáno, že k destrukci 1 g tetrahydrothiofenu pod mez zápachu stačí 3,5 g peroxoboritanu sodného za přítomnosti kyseliny octové. Olfaktometrická kontrola o účinnosti procesu byla prováděna po 20 hodinách a opakovaně potvrdila účinnost nového postupu deodorizace.

klíčová slova: odorant, asanace, tetrahydrothiofen, železný šrot

Došlo 18. 01. 2021, přijato 18. 02. 2021

1. Úvod

Jedna ze základních podmínek bezpečnosti rozvodu a použití zemního plynu je jeho odorizace s cílem varovat spotřebitele o jeho úniku [1-10]. Provoz a výstavbu odorizačních stanic, zabezpečení vlastní odorizace zemního plynu distribuovaného plynovody i měření koncentrace odorantů determinují normy [11-14]. Navazující technická pravidla [15, 16] specifikují požadavky na vlastnosti odorantů, požadované koncentrace jednotlivých typů, dopravu a skladování odorantů, způsoby měření úrovně odorizace a provádění olfaktometrických zkoušek.

Zápach odorantu musí být charakteristický, nepodléhající změně ve styku s ovzduším, se zemínou, s materiály pro přepravu, distribuci a zejména musí být natolik intenzivní, aby vyvolával rychlou odezvu obyvatel. Proto je obtížné návazně při přestavbách a opravách zajistit potřebné asanace. To se týká jak samotných odorantů, tak odorizačních zařízení, skladovacích a transportních nádob, distribučních potrubí a kontaminovaných přístrojů odoranty, tzn. typickými zápachovými komponentami. Při likvidacích odpadních odorantů, jejich úniků, resp. kontaminovaných materiálů pro odstranění odpudivého charakteristického zápachu se používají doposud převážně postupy využívající vodné roztoky chlornanu vápenatého, sodného nebo manganistanu draselného, resp. organická rozpouštědla za přísady tenzidů. [10, 17] Jejich aplikace má však řadu omezujících faktorů. Pro jejich odstranění byl vypracován následující nový postup, který využívá molární směs peroxoboritanu sodného a kyseliny octové.

2. Odorizace plynů

Odorant je těkavá látka nebo směs těkavých látek s mimořádně intenzivním a charakteristickým zápachem. Většinou se jedná o bezbarvé, ve vodě nerozpustné kapaliny s minimální tenzí par, s dobrou oxidační stabilitou, s nízkou toxicitou, s netoxicitou produktů jejich spalování, lehce zápalné a velmi reaktivní, s minimální difuzivitou,

nereagující s plynem, do kterých jsou přidávány. Jejich páry jsou mnohem těžší než vzduch, se kterým tvoří výbušnou směs [9].

Chemicky odoranty lze rozdělit na [7]:

- a) sirné sloučeniny
 - merkaptany (thioly) R - SH
 - sulfidy (thioethery) R - S - R
 - heterocykly obsahující síru (z této řady se nejvíce používá tetrahydrothiofen C_4H_8S - THT)
 - směsi výše uvedených látek
- b) sloučeniny prosté síry – S free odoranty, (např. alkyl estery kyseliny akrylové, inden, aldehydy, aminy).

K charakterizaci působení odorantů se používají zejména dvě kritéria [18, 19]:

- a) O.I. index - odorový index,
- b) T.O.C. hodnota – prahová odorová koncentrace.

Odorový index je definovaný jako poměr tlaku par odorantu k T.O.C.

T.O.C. hodnota je koncentrace odorantu ve vzduchu, kdy sledovaná skupina lidí ze 100 % konstatuje přítomnost sledovaného odorantu ve vzduchu. Uvádí se v miligramech/m³.

Vyjádření intenzity zápachu vychází z předpokladu, že jeho působnost je větší, když je intenzivně vnímána také při nízké koncentraci. Proto je pojem zápachovosti svázán s nejnižší koncentrací odorantu, při níž je topný plyn vnímatelný podle zápachu. Tento stupeň zředění je označován jako prahová koncentrace. (Jedná se o průměrnou hodnotu, protože lidský čich je rozdílný a pouze velký počet subjektivních posudků dává průměrnou hodnotu.) Tak je zápachovost definována jako reciproká hodnota prahové koncentrace

$$\text{zapáchavost} = \frac{1}{\text{prahová koncentrace}} \quad (1)$$

Stanovení zápachovosti topných plynů a odpovídající technické instrukce jsou definovány v [19, 20].

Olfaktometrická síla, tj. minimální koncentrace odorantu, kterou rozpozná průměrná osoba, je definována jako záporný dekadický logaritmus jeho minimální koncentrace vyjádřený v objemovém zlomku (ϕ):

$$pOI = -\log \phi \quad (2)$$

Provozním ověřováním odorantů zemního plynu se zabýval Burda [19], který mj. ověřoval závislost zápachu plynu na vzdálenosti od místa odorizace pro různé typy odorantů. Pro provozní praxi a spolehlivost odorizace vyvodil následující podmínky a závěry:

1) bezchybně pracující odorizační stanice s dávkováním odorantu je vhodné řídit v závislosti na objemu protékajícího plynu,

2) nejvhodnějším typem odorantu je Scentinel E (na bázi THT), který se v průběhu ověřování vyznačoval vysokou odorizační schopností a velkou stabilitou v plynovodních distribučních rozvodech.

Při opravách a rekonstrukcích plynárenských zařízení odpadá značné množství kovových materiálů. Jejich opětovné recyklaci však brání jejich kontaminace odoranty. Proto před jejich recyklací je nezbytná jejich dekontaminace. Odstraněním přítomných odorantů se zabývá následující nový postup.

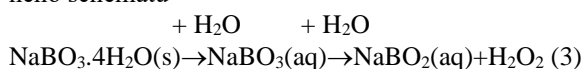
3. Destrukce THT oxidací

Dekontaminace vyřazených plynárenských zařízení kontaminovaných sirnými odoranty je v ČR prováděna následujícím postupem: Oxidační, vodný roztok chloranu sodného (NaClO), o koncentraci aktivního Cl v rozmezí 30–50 g/l, za přídavku hydroxidu sodného (NaOH) (5–10 g/l) je postupně vzhledem k exotermnímu průběhu reakce dávkován ze zásobní nádrže objemovou rychlostí $Q < 1\text{ l/min}$. do nádrže s předměty s reziduálním obsahem sirných odorantů. V případech kdy jsou přítomny kaly, je do této nádrže přednostně načerpán roztok NaOH (konc. 50,0 g/l) a až následně samostatně oxidační činidlo (NaClO) s koncentrací aktivního chloru dosahující hodnoty 100,0 g/l [20]. Velmi omezujícím faktorem tohoto procesu je exotermní průběh oxidace odorantů, protože v řadě případů v minulosti způsobil nežádoucí vzplanutí.

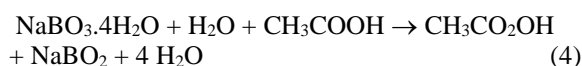
Pro destrukční oxidaci THT byl vypracován postup používající kyselý vodný roztok peroxoboritanu sodného s kyselinou octovou ve stechiometrickém poměru.

Peroxoboritan sodný (PBS) je obvykle formulován jako tetrahydrát $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nebo trihydrát $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Oba vzorce ukazují, že v PBS připadá na jednotku NaBO_2 jedna jednotka peroxidu vodíku (H_2O_2), resp. atom peroxidického (aktivního) kyslíku. Vlastní struktura PBS je složitější, odpovídá chemickému vzorci $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [21].

PBS má teoretický obsah peroxidického (aktivního) kyslíku 10,38 % (skutečné hodnoty přesahují 10 %). Ve srovnání s pravými peroxohydráty je pevný PBS stabilnější, při laboratorní teplotě a v suchu nepodléhá rozkladu. Je rozpustný ve vodě. Rozpuštěný PBS při zvýšené teplotě uvolňuje aktivní kyslík podle zjednodušeného schématu



Rozklad rozpuštěného PBS spojený s uvolněním H_2O_2 lze ovlivnit teplotou a přísadami [14]. PBS tak představuje stabilní „peroxidovou konzervu“, umožňující snadnou manipulaci a regulovatelný vývoj H_2O_2 v roztoku. Oxidační účinek PBS lze zvýšit přísadou aktivátorů, což jsou acylační činidla. Na podkladě laboratorních poznatků byla zvolena kyselina octová, která při reakci s roztokem PBS vytváří peroxooctovou kyselinu, která bezpečněji oxiduje cílové sloučeniny:



Při aplikaci chlornanů vzhledem k exotermitivě reakce byly již v minulosti zaznamenány případy vzplanutí deodorizovaných předmětů – např. sudů, zásobníků odorizačních stanic.

Při oxidaci THT peroxidickým kyslíkem vzniká tetrahydrothiophen-1,1-dioxid ($\text{CH}_2)_4\text{SO}_2$) průmyslově označovaný jako sulfolan. Sulfolan se na rozdíl od THT dobře rozpouští ve vodě a nemá nepříjemný zápach. Reakci lze popsat následující rovnicí:



4. Experimentální část

Pro oxidaci 1 molu THT je nutno použít roztok se 2 moly PBS. Pro zajištění požadovaných cílů bylo použito navýšení obsahu PBS oproti stechiometrickému poměru o 50 %, tzn. že se připravil roztok, který obsahoval na 1 mol THT 3 moly PBS. Pro studium průběhu reakce oxidace modelového odorantu byl použit experiment v plynotěsné lahvičce. Určité množství THT (cca 0,5 nebo 0,25 g, což modelovalo různou míru znečištění dekontaminovaných předmětů) bylo naváženo do 22 ml lahvičky. Tato byla ihned uzavřena plynotěsným víčkem se septem a zavřena krimpovacími kleštěmi. Přesná hmotnost navážky THT byla zjištěna vážením.

Při zkouškách dezodorizace se do každé lahvičky s definovaným množstvím THT přidalo definované množství reakčního roztoku (PBS+ kyselina octová). Množství reakčního roztoku bylo 10 a 15 ml, experiment byl prováděn při dvou teplotách 20 a 40 °C. Po protřepání směsi THT s roztokem PBS se prováděla analýza plynového podílu z každé vzorkovnice a to v určitých časových intervalech od přídavku roztoku PBS. Analýza se prováděla po 15, 30 a 45 minutách. Další analýzy se prováděly až následující den před otevřením lahvičky pro organoleptickou kontrolu přítomnosti zápachu. Finální odběr vzorku probíhal po 20 hod. od zahájení reakce.

4.1. Použitá analytická metoda

Stanovení obsahu sirných látek bylo prováděno pomocí plynového chromatografu (GC) Agilent 7890 A se sirným chemiluminiscenčním detektorem (SCD) Agilent 355 (GC-SCD). Výhodou uvedeného systému je selektivní odezva pouze na organické a anorganické sloučeniny obsahující atomy síry. Odezva detektoru je úměrná jen obsahu síry v přítomných sloučeninách a nezávisí na

typu vazby atomu síry v molekule. Tato vlastnost detektoru umožňuje stanovení celkového obsahu síry ve vzorku a nezávisí na formě a typu přítomných sírných látek. Podmínky analýzy jsou uvedeny v tabulce 1.

Tab. 1 Parametry metody použité pro stanovení sírných látek pomocí GC-SCD

Tab. 1 Parameters of the method used for the determination of sulfur compounds by GC-SCD

Pracovní podmínky plynového chromatografu	
Nástříkový port	200 °C, split/splitless s děličem 1/50
Nosný plyn	He, 1,4 ml/min, konstantní průtok
Dávkování	Automatické, smyčkou, objem 1000 µl
Teplotní program	30 °C (4 min) 20 °C/min > 130 °C (3 min)
Kolona	DB-1, 30 m x 320 µm, 1,00 µm (Agilent)
Pracovní podmínky SC detektoru	
Teplota detektoru	800 °C
Tlak v hořáku	317 torr
Tlak v reakční cele	4 torr
Průtok H ₂ hořákem	32,7 ml/min
Průtok vzduchu	52,7 ml/min

Vzorky pro analýzu pomocí statické headspace (HS) metody byly připraveny následujícím způsobem: po 15, 30 a 45 min od okamžiku přidavku roztoku PBS bylo provedeno vzorkování plynu nad hladinou reakčního roztoku plynotěsnou stříkačkou. Čtvrté měření bylo provedeno až dalšího dne, po cca 1200 min od přidavku roztoku PBS. Pro vyrovnání tlaku v lahvičce při vzorkování bylo do plynného prostoru lahvičky přidáno 5 ml N₂.

Tab. 3 Podmínky experimentů

Tab. 3 Experimental conditions

Vzorek č.	Navážka THT [g]	Přídavek roztoku PBS [ml]	Reakční Teplota [°C]	Teoretická spotřeba PBS ^{*)} [g]	Poměr k teor. množství PBS ^{*)} [%]	Olfaktometrická kontrola na konci oxidace po 20 hod
V1	0,6926	-	20	-	-	THT
V2	0,4999	10	20	1,746	77	Bez zápachu ^{**)}
V3	0,5020	15	20	1,753	115	Bez zápachu ^{**)}
V4	0,5019	15	40	1,753	115	Bez zápachu ^{**)}
V11	0,2516	10	20	0,879	152	Bez zápachu ^{**)}
V12	0,2129	10	40	0,744	180	Bez zápachu ^{**)}
V13	0,2536	12	20	0,886	182	Bez zápachu ^{**)}

^{*)} stechiometrické množství je vypočteno na základě reakce (5), kdy pro oxidaci 1 molu THT byly použity 2 moly PBS
^{**)} byl zaznamenán pouze zápach kyseliny octové

Po posledním měření byla také provedena olfaktometrická kontrola přítomností typického zápachu THT. U všech vzorků po ukončení experimentů byl zaznamenán pouze zápach kyseliny octové.

4.3. Průběh experimentů

Po přidavku roztoku PBS do nádoby s přesným množstvím THT a jejím protřepání vznikla emulze THT s vodou v důsledku malé rozpustnosti THT ve vodě. Po cca 4 až 5 minutách emulze se začala čířit a baňka se za-

čala trochu ohřívat. Přestože roztoky byly poměrně koncentrované, ohřev nebyl intenzivní – teplota se zvýšila na cca 25–27 °C. Před odebráním prvního vzorku plynu nad povrchem kapaliny po 15 min od přidavku byl roztok v testovací lahvičce úplně čirý.

Tab. 2 Pracovní podmínky HS analýz

Tab. 2 Working conditions of HS analyzes

Pracovní podmínky HS analýz	
Přídavek reakční směsi	10 až 15 ml
Celkový objem HS nádoby	22 ml
Teplota nádoby při odběru vzorku	20 °C
Objem analyzovaného plynu	4 ml
Odběr a analýza vzorků plynu	15, 30, 45, 1200 min v HS

4.2. Postup stanovení

Pro zkoušky bylo připraveno několik hermeticky uzavřených nádobek se známým množstvím THT. Pro asanaci THT byl připraven roztok PBS a CH₃COOH o koncentraci – 10,07 g PBS a 12,0 g 99 % CH₃COOH se rozpustilo ve vodě a doplnilo se do objemu 75 ml. Rozpuštění PBS bylo prováděno ve studené vodě za pozvolného míchání a přidávání kyseliny. Přídavek asanačního roztoku se provedl injekční stříkačkou po propíchnutí silikonového závěru nádoby. Množství THT a asanačního roztoku použitého při pokusech prováděných za různých podmínek je uvedeno v tabulce 3.

4.4. Experimentální výsledky

Obsah THT nad hladinou THT byl zjištěn při analýze složení plynné fáze ve vzorkovnici V1, do které se žádné množství roztoku PBS nepřidávalo. Průměrný obsah THT nad povrchem kapaliny se pohyboval okolo

26,4 g/m³. Chromatografický záznam vzorku plynu odebraného ze vzorkovnice s THT (V1, 0 min) je uveden na obrázku 1. Ze záznamu je zřejmé, že obsah THT v plynu byl 99,5 %, pouze 0,5% představovaly sumárně všechny další sirmé sloučeniny – příměsi THT.

Pro snadnější srovnání obsahu THT a dalších sirmých látek indikovaných ve vzorcích plynu nad kapalinou byl uváděn jako ekvivalentní celkový obsah síry v plynu. Průměrný obsah THT přepočítaný na obsah síry

v plynu nad kapalnou vrstvou THT se pohyboval okolo 9,6 g (S)/m³.

Příklad analýz složení plynu po 15, 30 a 45 minutách od přidavku roztoku PBS pro vzorek V2 je uveden na obrázku 1. Pokles plochy chromatografické vlny s retenčním časem 5,56 min (THT) na záznamech analýz porízených u vzorku plynu V2 po 15, 30 a 45 min. od přidavku roztoku PSB klesal pod 5 % z původního množství.



Obr. 1 Porovnání GC-SCD analýz plynů nad vzorky V2 po 15, 30 a 45 min od přidavku roztoku PBS

Fig. 1 Comparison of GC-SCD gas analyzes over V2 samples at 15, 30 and 45 min from the addition of PBS solution

Jak dokumentují záznamy, v důsledku probíhajících reakcí jsme indikovali v plynné fázi řadu sirmých sloučenin s nižšími retenčními časy, např. 2,83 min. Jejich obsah ale po delším reakčním čase v plynu klesal. Identifikace uvedených látek a posouzení jejich zápachu jsme neprováděli, protože by to vyžadovalo dostupnost nemalého počtu plynných standardů a řadu experimentů. Pro snadnější přehled při vyhodnocení kvantitativních analýz byly proto tyto sloučeniny zahrnuty do skupiny ostatní sirmé látky.

Experimentálně zjištěné obsahy sirmých látek v plynu nad kapalnou fází po přidavku asanačního reakčního roztoku jsou uvedeny v tabulkách 4–8.

Tab. 4 Obsahy sirmých látek v plynu vzorku V 2 vztažené na obsah síry v závislosti na době od přidavku reakčního roztoku při teplotě 20 °C

Tab. 4 Sulfur contents in the gas of sample V 2 based on the sulfur content as a function of time since the addition of the reaction solution at 20 °C

Vzorek č.	V1	V2	V2	V2	V2
Teplota [°C]	0	20	20	20	20
Poměr k teor. množství PBS [%]	-	77	77	77	77
Doba od přidavku činidla [min]	0	15	30	40	1200

Obsah sirmých látek v plynu přepočítaný na čistou síru

THT [mg/m ³]	9611	507	342	223	6
Ostatní sirmé látky [mg/m ³]	49	780	579	502	6
Celkový obsah [mg/m ³]	9660	1287	920	826	13
THT [%]	99,5	5,24	3,54	3,35	0,06
Ostatní sirmé látky [%]	0,5	8,08	5,99	5,20	0,07
Celkový obsah [%]	100,	13,32	9,53	8,55	0,13

Tab. 1 Obsahy siřných látek v plynu vzorku V 3 vztažené na obsah síry v závislosti na době od přidavku reaktivního roztoku při teplotě 20 °C

Tab. 5 Sulfur contents in the gas of sample V 3 based on the sulfur content as a function of time since the addition of the reaction solution at 20 °C

Vzorek č.		V1	V3	V3	V3	V3
Teplota	[°C]	20	20	20	20	20
Poměr k teor. množství PBS	[%]	-	115	115	115	115
Doba od přidavku činidla	[min]	0	15	30	45	1200
Obsah siřných látek v plynu v přepočtu na čistou síru						
THT	[mg/m ³]	9611	313	308	300	0
Ostatní siřné látky	[mg/m ³]	49	429	189	89	2
Celkový obsah	[mg/m ³]	9660	742	497	389	2
THT	[%]	99,5	3,24	3,19	3,11	0,00
Ostatní siřné l.	[%]	0,5	4,44	1,95	0,92	0,03
Celkový obsah	[%]	100,0	7,68	5,14	4,03	0,03

Tab. 6 Obsahy siřných látek v plynu vzorku V4 vztažené na obsah síry v závislosti na době od přidavku reaktivního roztoku při teplotě 40 °C

Tab. 6 Sulfur contents in the gas of sample V 4 based on the sulfur content as a function of time since the addition of the reaction solution at 40 °C

Vzorek č.		V1	V4	V4	V4	V4
Teplota	[°C]	20	40	40	40	40/20
Poměr k teor. množství PBS	[%]	-	115	115	115	115
Doba od přidavku činidla	[min]	0	15	30	45	1200
Obsah siřných látek v plynu přepočítaný na čistou síru						
THT	[mg/m ³]	9611	212	161	181	8
Ostatní siřné látky	[mg/m ³]	49	685	250	72	4
Celkový obsah	[mg/m ³]	9660	897	411	253	4
THT	[%]	99,5	2,19	1,67	1,84	0,00
Ostatní siřné l.	[%]	0,5	7,09	2,59	0,74	0,04
Celkový obsah	[%]	100,0	9,28	4,26	2,61	0,04

Tab. 7 Obsahy siřných látek v plynu vzorku V 11 vztažené na obsah síry v závislosti na době od přidavku reaktivního roztoku při teplotě 20 °C

Tab. 7 Sulfur contents in the gas of sample V 11 based on the sulfur content as a function of time since the addition of the reaction solution at 20 °C

Vzorek č.		V1	V11	V11	V11	V11
Teplota	[°C]	20	20	20	20	20
Poměr k teor. množství PBS	[%]	-	125	152	152	152
Doba od přidavku činidla	[min]	0	15	30	45	1200
Obsah siřných látek v plynu přepočítaný na čistou síru						
THT	[mg/m ³]	9611	86	75	57	0
Ostatní siřné látky	[mg/m ³]	49	497	207	54	3
Celkový obsah	[mg/m ³]	9660	586	283	111	1
THT	[%]	99,5	0,89	0,78	0,59	0,00
Ostatní siřné l.	[%]	0,5	5,14	2,15	0,56	0,03
Celkový obsah	[%]	100,0	6,04	2,93	1,15	0,03

Tab. 8 Obsahy siřných látek v plynu vzorku V 12 vztažené na obsah síry v závislosti na době od přidavku reaktivního roztoku při teplotě 40 °C

Tab. 8 Sulfur contents in the gas of sample V 12 based on the sulfur content as a function of time since the addition of the reaction solution at 40 °C

Vzorek č.		V1	V12	V12	V12	V12
Teplota	[°C]	20	40	40	40	40
Poměr k teor. množství PBS	[%]	-	180	180	180	180
Doba od přidavku činidla	[min]	0	15	30	45	1200
Obsah siřných látek v plynu přepočítaný na čistou síru						
THT	[mg/m ³]	9611	159	167	99	0
Ostatní siřné látky	[mg/m ³]	49	442	145	78	3
Celkový obsah	[mg/m ³]	9660	601	313	177	3
THT	[%]	99,5	1,64	1,73	1,02	0,00
Ostatní siřné látky	[%]	0,5	4,58	1,51	0,81	0,03
Celkový obsah	[%]	100,0	6,22	3,24	1,84	0,03

5. Závěr

Všeobecně lze konstatovat, že nově vyvinutý asanační proces likviduje oxidačním způsobem dnes velmi často aplikovaný odorant zemního plynu – tetrahydrothiofen vodným roztokem peroxoboritanu za přidavku kyseliny octové při běžné teplotě. Během laboratorní studie bylo prokázáno pomocí plynové chromatografie za použití specifického siřného chemiluminiscenčního detektoru, že při teplotě 20 °C na asanaci 1 kg tetrahydrothiofenu lze použít 3,5 kg peroxoboritanu sodného. Celková doba oxidačního rozkladu odorantu nastávala za cca 20 hod. Za zvýšené teploty -40 °C – proces probíhá o něco vyšší rychlostí. Kladný vliv na rychlejší průběh a stupeň rozkladu má také vyšší poměr peroxoboritanu k tetrahydrothiofenu.

Hlavní problém, se kterým se setkáváme při měření intenzity zápachů, je v tom, že není k dispozici přístroj, resp. chemický postup, kterým je možné stanovit intenzitu zápachu. Proto se intenzita zápachu související s množstvím siřného odorantu, které je nutné zlikvidovat, sleduje Olfaktometricky a stanovením koncentrace siřných látek v odplynech speciální plynovou chromatografií.

Získané poznatky byly rozpracovány a poloprovozně plně potvrzeny při likvidaci dekontaminace sudů obsahujících zbytky THT a vyřazené odorizační stanice včetně zásobníků se zbytky THT, které dosahovaly několika desítek gramů [23].

Literatura

1. Kavan I.: Analýza odorantů, Sb. pr. ÚVP Běchovice, 1973.
2. Procházka V.: Odorizační intenzita různých odorantů, Plyn 53 (9), 276-278 (1973).
3. Densham A., Gibbons R. A.: Odorization of natural gas, ICE Journal IL 8, 529-547, 1971.

4. Procházka V.: Odorizace topných plynů, ed. ,UVP Běchovice, 1970.
5. Smola J.: Odorizace topných plynů, Plyn 50, (6) 172-176 (1970).
6. Gerald G. Wilson & Amir A Attari (ed.). Odorization III. Chicago, IL: Institute of Gas Technology. 1993, ISBN 0910091897.
7. Huszal A., Jaworski J.: Studies of the Impact of Hydrogen on the Stability of Gaseous Mixtures of THT, Energies 13, 6441, 2020, DOI:10.3390/en13236441.
8. Deymi-Dashtebayaz M., Abadi, R.N.B. Dehkordi, M.M., Amini, Z.: Experimental and numerical investigation of odorant dispersion in natural-gas pipelines. Eur. Phys. J. Plus 134, 1, (2019). DOI:10.1140/epjp/i2019-12666-2.
9. Pritsching K.: Odorierung, 3rd ed.; Vulkan: Essen, Germany, 2010.
10. Štefl P.: Plynárenská příručka - Odorizace plynu, ed. Gas, Praha, 1997, ISBN 80-902339-6-1.
11. ČSN EN ISO 13734 Zemní plyn - Organické sloučeniny používané jako odoranty.
12. ČSN EN 1775 Zásobování plynem - Plynovody v budovách.
13. TPG 905 01 Základní požadavky na bezpečnost provozu plynárenských zařízení.
14. TPG 704 01 Odběrová plynárenská zařízení a spotřebiče na plynná paliva v budovách.
15. TPG G 918 01 Odorizace zemního plynu.
16. ČSN 38 5550 Odorizace topných plynů.
17. Kováč J.: Přehled a příprava nesírných odorantů s výraznými odorovými vlastnostmi, SVUT Bratislava, 1981
18. ČSN EN ISO 13 734 Zemní plyn - Organické sloučeniny používané jako odoranty.
19. Burda V.: Provozní ověření vybraných typů odorantů zemního plynu, Kandidátská dis. práce, VŠCHT Praha, 1984.
20. Steffan O.: Technická dokumentace, HS Okometal, a.s.
21. Kraitr M., Strofová J., Richtr V.: Experimenty s peroxoboritanem sodným, Výuka chemie, PF ZČU Plzeň, 2000.
22. Bareš M., Zajíc J.: Chemie a technologie tenzidů a detergentů, VŠCHT Praha. 1988.
23. Buryan P., Steffan O.: Waste Forum – v tisku.

Summary

Remediation of contaminated scrap by odorant

Petr Buryan, Siarhei Skoblia

In general it can be stated that the newly developed remediation process eliminates naturally applied natural gas odorant - tetrahydrothiophene with an aqueous solution of perborate with the addition of acetic acid at normal temperature by immersion of contaminated metal and plastic material.

During a detail laboratory study, it was demonstrated by gas chromatography using a specific sulfur chemiluminescent detector that 1 kg of tetrahydrothiophene could be used to decontaminate 1 kg of tetrahydrothiophene 3.5 kg of sodium perborate in the presence of CH₃COOH.

The total oxidative decomposition time of the odorant occurred in about 20 hours. At elevated temperatures - 40° C - the process proceeds at a slightly higher rate. A higher ratio of perborate to tetrahydrothiophene also has a positive effect on the faster course and degree of decomposition.