

**Witold Warowny\*, Stanisław Rychlicki\*\***

## **WYBRANE NOWE TECHNOLOGIE W TRANSPORCIE I ZASTOSOWANIACH ENERGETYCZNYCH GAZU ZIEMNEGO**

### **1. WSTĘP**

W niniejszej pracy omówiono wybrane do technologie transportu gazu ziemnego niektóre aspekty jego wykorzystania jako paliwa. W pierwszej kolejności uzupełniono pracę [1], przedstawiającą elektrochemiczne procesy ogniwo paliwowych wykorzystujące bezpośrednio i pośrednio gaz ziemny, tematyką ich zastosowania w technologiach energetycznych. W procesie magazynowania i transportu gazu ziemnego wymagana jest duża ilość jego masy zawarta w małej objętości, dlatego następnie scharakteryzowano technologię wykorzystującą zjawisko hydratacji składników gazu ziemnego, termoakustyczne skraplanie oraz nierurociągowy transport sprężonego gazu ziemnego CNG (*compressed natural gas*) i jego wykorzystanie do napędu pojazdów. Wzrastające zapotrzebowanie gazu ziemnego, przy założeniu tej samej ilości odbiorców, związane jest z jego energetycznym wykorzystaniem w gospodarstwach domowych, w elektrociepłowniach i elektrowniach gazowych o wysokiej sprawności (poprzez stosowanie układów kombinowanych lub/i skojarzonych) i głównie jako surowiec w przemyśle. Wykorzystanie gazu ziemnego, w porównaniu do innych źródeł surowcowo-energetycznych, pozwala zmniejszyć zanieczyszczenia i dostosować je do poziomu wymaganego przez restrykcyjne przepisy ochrony środowiska. W tym kontekście cena gazu ziemnego jest podstawowym elementem w jego konkurencyjności, dlatego omówiono również rozliczenie ilości gazu ziemnego oparte o jednostkę energii liczoną na znormalizowaną jednostkę objętości lub lepiej masy.

### **2. ZASTOSOWANIE OGNIW PALIWOWYCH**

W części pierwszej [1] podano nomenklaturę ogniwo paliwowych oraz przedstawiono ich charakterystykę i budowę. W tej części uzupełniono temat informacjami dotyczącymi gazu ziemnego jako nośnika energii do zasilania ogniwo paliwowych, w sposób bezpośredni

---

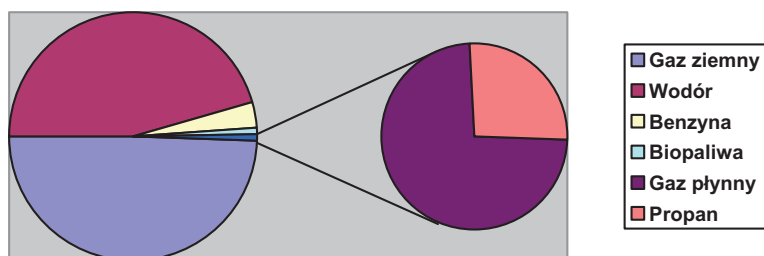
\* Wydział Budownictwa Mechaniki i Petrochemii, Politechnika Warszawska

\*\* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

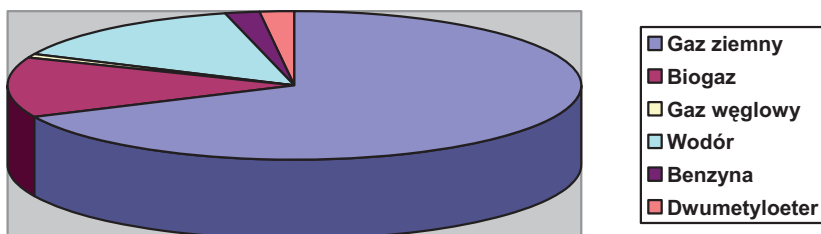
i pośredni (wodór, metanol, węglowodory). Ognia paliwowe wykorzystuje się wielorako i w szerokim zakresie mocy (od  $W_e$  do kilkunastu  $MW_e$ ) w: przenośnych urządzeniach małej mocy, motoryzacji, zastosowaniach domowych, komunalnych i wojskowych oraz przemyśle i energetyce. Ognio PAFC było pierwszą jednostką komercyjną, dla którego podstawowym paliwem jest wodór pozyskiwany w zewnętrznej konwersji gazu ziemnego. Wodór z konwersji musi być pozbawiony związków siarki i tlenku węgla. Najważniejszymi ogniwami perspektywicznymi są ognio membranowe PEMFC (również zasilane wodorem wolnym od tlenku węgla i związków siarki) i ognia tlenkowe SOFC. Wysoka temperatura pracy ognia SOFC pozwala na mniej wymagające katalizatory (nikiel) i na bezpośrednie zasilanie anody gazem ziemnym i tlenkiem węgla. Poza tym można je stosować w prawie całym zakresie mocy, od mocy kilku  $W_e$  do ponad 200  $kW_e$ . Ognia węglanowe MCFC również pracują w wysokich temperaturach, z możliwością bezpośredniego zasilania stosu gazem ziemnym. Ognia te pracują w wyższych zakresach mocy (zwykle od 250  $kW_e$  do 3  $MW_e$  (baterie ogniw)). Ognia wysokotemperaturowe MCFC i SOFC o dużej mocy roszą duże możliwości dalszego rozwoju do zastosowań przemysłowych i elektroenergetycznych, w układach skojarzonych i kombinowanych. W zastosowaniach stacjonarnych najczęściej stosuje się wodór z zewnętrznej konwersji gazu ziemnego. Podobnie w motoryzacji do ogniw PEMFC doprowadza się wodór, w tym z zewnętrznej konwersji metanolu, ale też bada się możliwość wykorzystania ognia metanolowego DMFC. Stacjonarne ognia paliwowe o mocy elektrycznej od 0,5 do 10  $kW_e$  wykorzystuje się do celów domowych [2], jako pomocnicze lub podstawowe źródło zasilania energią elektryczną. Do tego celu wykorzystuje się głównie ognia PEMFC i SOFC. Światowy rynek małych stacjonarnych ogniw paliwowych o mocy elektrycznej w zakresie od 1 do 10  $kW_e$  szacuje się obecnie na poziomie około 800 jednostek rocznie, z czego ognia membranowe stanowią około 70% wszystkich producentów i 85% ilości ogniw. Rozwój technologii ogniw PEM najbardziej związany jest z rynkiem motoryzacyjnym, ze względu na niską temperaturę pracy ognia i szybki rozruch silnika. Prognozuje się, że do 2020 r. ilość pojazdów napędzanych za pomocą ogniw paliwowych będzie liczyła się w milionach jako, że większość światowych firm motoryzacyjnych jest zaangażowana w prace badawczo-rozwojowe nad wykorzystaniem ogniw paliwowych w pojazdach. W urządzeniach przenośnych, zdalnie sterowanych i w aplikacjach militarnych małej mocy do kilkuset  $W_e$  stosuje się ognia PEMFC i DMFC zasilane wodorem magazynowanym w jego stanie sprężonym, w wodorkach metali czy otrzymany z metanolu. Natomiast ognia DMFC o mocach od ułamków wata do kilkudziesięciu  $W_e$  na ogół są zasilane bezpośrednio metanolem.

Przez ostatnie 35 lat zbudowano na całym świecie, dla wszystkich zastosowań, blisko 20 tys. jednostek ogniw paliwowych, rozumianych jako układy zdolne do niezależnego wytwarzania energii elektrycznej, z czego połowę stanowią urządzenia przenośne małej mocy. Przez jednostkę ognia paliwowego rozumie się układ (ognio elementarne plus urządzenia pomocnicze) zdolny do niezależnego wytwarzania energii elektrycznej. W udziale energii produkowanej z gazu ziemnego, w zasilaniu bezpośrednim lub po jego zreformowaniu i oczyszczeniu, najważniejsze są ognia stacjonarne w całym zakresie mocy (od 1  $kW_e$  do 200  $kW_e$  i wyżej). Na rysunku 1 podano udziały paliw dla stacjonarnych ogniw małej mocy, z czego około 50% stanowi udział gazu ziemnego, około 45% wodoru, który obecnie w przeważającej części również jest wytwarzany z gazu ziemnego. Wysoki udział wodoru

związany jest głównie z ogniwami pracującymi okresowo. Inne paliwa wtórne, np. gaz płynny czy propan, także mogą pochodzić z procesów przeróbki gazu ziemnego. Rysunek 2 przedstawia udziały paliw w zastosowaniu do ogniw stacjonarnych średniej i dużej mocy gdzie udział gazu ziemnego jest dominujący. Na obecnym etapie rozwoju ogniw paliwowych znaczny udział w partycypacji kosztów mają drogie materiały (głównie elektrody), wysokie koszty pozyskania wodoru oraz jego magazynowanie i transportu w postaci sprężonej lub ciekłej, dlatego ogniwa paliwowe są jeszcze zbyt drogie w porównaniu z technologiami klasycznymi. Oczywiście koszty jednostkowe energii są zróżnicowane w zależności od rodzaju ogniwa i jego zastosowania. Dla zastosowań niszowych, przede wszystkim dla wojska lub w rejonach odległych od infrastruktury energetycznej ogniwa paliwowe stają się już obecnie konkurencyjne.



Rys. 1. Rodzaj paliwa wykorzystywanego w nowych ogniwach stacjonarnych o mocy poniżej 10 kW, 2004 r. [3]



Rys. 2. Rodzaj paliwa stosowanego w nowych stacjonarnych ogniwach paliwowych o mocy powyżej 10 kW, 2004 r. [3]

### 3. TRANSPORT GAZU ZIEMNEGO POD POSTACIĄ HYDRATÓW

Transport gazu ziemnego jest jednym z elementów w jego zagospodarowaniu, który można klasyfikować w zależności od metody przesyłu zawartej w nim energii:

- 1) poprzez przemiany fizyczne gazu: zamiana fazy gazowej na fazę ciekłą w technologii LNG (*liquifield natural gas*), wykorzystanie zjawiska adsorpcji w technologii ANG (*adsorbed*)

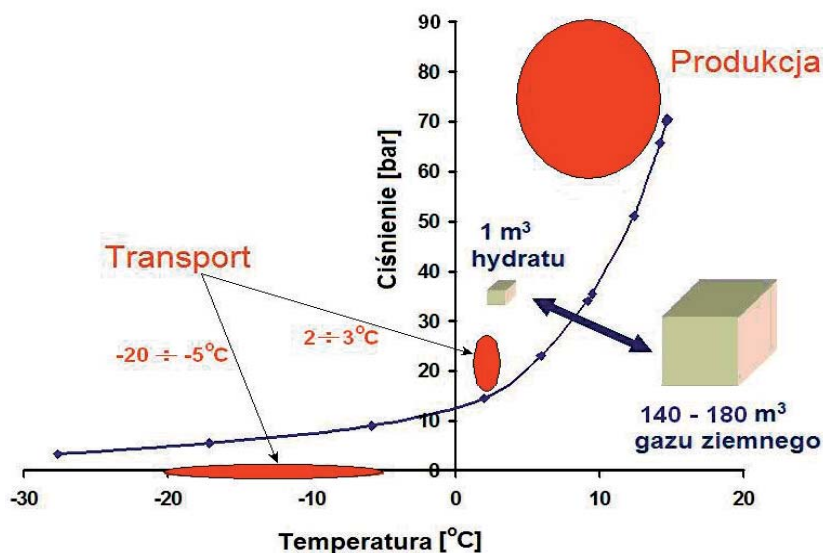
*natural gas*) [4], sprężanie fazy gazowej w technologiach PNP (*pipelined natural gas*) i CNG magazynowany w zamkniętych zbiornikach lub zwojach rurek oraz w technologii NGH (*natural gas hydrates*) w wyniku zamiany fazy gazowej na fazę stałą w procesie tworzenia się hydratów;

- 2) poprzez przemiany chemiczne w technologii GTL (z gazu ziemnego otrzymuje się ciekłe węglowodory), w produkcji metanolu i innych substancji;
- 3) poprzez konwersję energii chemicznej gazu ziemnego na inny rodzaj energii (np. produkcja energii elektrycznej w turbinach gazowych lub ogniwach paliwowych).

Tradycyjnie transport gazu ziemnego odbywa się dwoma metodami: z wykorzystaniem rurociągów przesyłowych PNG i poprzez transport morski zbiornikowcami skroplonego gazu ziemnego (LNG). Obie technologie dotyczą zazwyczaj długoterminowych kontraktów, ze względu na ogromne nakłady finansowe związane z dużymi ilościami i odległościami przesyłanego gazu ziemnego. Podstawowe nakłady inwestycyjne związane są z budową rurociągu wraz armaturą lub/i instalacją do skraplania, transportem LNG i jego regazyfikacją do stanu gazowego. Obecnie w sferę zainteresowań, głównie pod kątem eksploatacji złóż poza bilansowych, wchodzi nowe technologie związane z mniejszą ilością magazynowanego i przesyłanego gazu ziemnego: technologia GTL, metoda adsorpcyjna ANG, metoda oparta o skraplanie termoakustyczne, transport na statkach CNG czy przesył energii elektrycznej produkowanej w technologii GTW (*gas to wire*) oraz omawiana technologia NGH. Technologia GTW może mieć szansę powodzenia w zastosowaniach klasycznych do turbin oraz w wykorzystaniu technologii ogniwo paliwowych. Większość z wymienionych metod nie jest jeszcze przystosowane komercyjnie, ale tempo ich badań i rozwoju jest progresywne. Badaniami nad magazynowaniem i transportem gazu ziemnego pod postacią hydratów zajmuje się wiele jednostek naukowo badawczych wspieranych programami rządowymi, w tym: MSU (*Mississippi State University*) wspierany przez DOE (*U.S. Department of Energy*), MES (*Mitsui Engineering & Shipbuilding Co. Ltd.*), BG (*British Gas Group*) czy NTNU (*Norwegian University of Science and Technology*) wspierany przez RCN (*Research Council of Norway*). W tych krajach powstały pilotażowe instalacje do produkcji papki hydratowej, papki hydratowo-olejowej i granulatu. Znane jest wiele metod produkcji, magazynowania i transportu hydratów z gazu ziemnego, które dokładnie opisano w pracy [5].

Podczas egzotermicznego procesu tworzenia się hydratów składniki gazu ziemnego wchodzi w strukturę krystaliczną wody, kondensując do małej objętości. Ilość gazu ziemnego zmagazynowana pod postacią hydratów zależy od składu gazu, od wielkości i rodzaju uwieżonej cząsteczki, rodzaju struktury krystalicznej hydratu (sI, sII, sH), upakowania sieci oraz dodawanych promotorów dla tworzenia się hydratów. Klasyczną pozycją o hydratach gazowych jest książka Sloana [6]. Ilość gazu ziemnego zawarta 1 w m<sup>3</sup> sieci krystalicznej hydratu przeliczona na warunki normalne fazy gazowej wynosi średnio od 140 do 180 m<sup>3</sup><sub>n</sub>. Metanu w postaci gazowej z 1 m<sup>3</sup> jego hydratu wydziela się 164 m<sup>3</sup><sub>n</sub>, podczas gdy z 1 m<sup>3</sup> ciekłego metanu (pod ciśnieniem atmosferycznym) wydziela się aż 622 m<sup>3</sup><sub>n</sub>. Po regazyfikacji 1 m<sup>3</sup> LNG w zależności od składu otrzymuje się 560÷600 m<sup>3</sup><sub>n</sub> gazu ziemnego. Natomiast gdyby przesyłano metan wysokociśnieniową siecią przesyłową pod ciśnieniem 7 MPa w temperaturze 25°C, wtedy z 1 m<sup>3</sup> sprężonego metanu można otrzymać tylko 74 m<sup>3</sup><sub>n</sub> gazowego metanu. Dla

technologii NGH przedstawiono na rysunku 3 (we współrzędnych ciśnienie-temperatura) obszar produkcji oraz dwa dogodne obszary transportu i magazynowania hydratów gazu ziemnego. Produkcja hydratów odbywa się w niskich temperaturach otoczenia pod wysokimi ciśnieniami (65÷90 bar). Pierwszy obszar transportu i magazynowania dotyczy ciśnienia około atmosferycznego w zakresie temperatury od  $-20^{\circ}\text{C}$  do  $-5^{\circ}\text{C}$ , natomiast dla obszaru drugiego temperatury są dodatnie około  $2\div 3^{\circ}\text{C}$ , w zakresie ciśnienia równowagowego od 14 bar do 27 bar. Transport hydratów gazu ziemnego w temperaturach ujemnych wydaje się być bardziej optymalny, ze względu na ciśnienie prawie atmosferyczne, temperatury niezbyt niskie oraz tworzenie się na powierzchni hydratu warstwy lodu blokującego przedostawanie się gazu na zewnątrz. Konsekwencją tego są lżejsze zbiorniki w odniesieniu do magazynowanej masy hydratu, aczkolwiek podczas transportu hydratów wymagana jest dobra izolacja cieplna. Technologia BG podczas produkcji, magazynowania i transportu pozyskuje papkę hydratową w temperaturach dodatnich i wysokich ciśnieniach, natomiast w technologiach MES i NTNU transport i magazynowanie jest w warunkach atmosferycznych i temperaturach ok.  $-10^{\circ}\text{C}$ , przy czym NTNU proponuje dodatkowo technologię papki hydratowo-olejowej.



Rys. 3. Obszary *PT* produkcji i transportu hydratów gazu ziemnego [5]

Podobnie jak w przypadku LNG transport gazu ziemnego metodą NGH można podzielić na etapy:

1. produkcja hydratu z gazu ziemnego,
2. przygotowanie i transport hydratu,
3. rozładunek i odzysk gazu z hydratu.

Więcej informacji dotyczących technologii NGH przedstawiono w pracy [5]. W metodzie NGH warunki transportu są dogodne i bezpieczne, ponieważ kryształy hydratów neutralizują wybuchową naturę gazu ziemnego w mieszaninie z powietrzem, a dodatkowo niskie koszty utrzymania hydratu podczas transportu są mocnym argumentem przemawiającym za dalszym rozwojem technologii NGH. Do podstawowych atrybutów technologii NGH zalicza się: prostota technologii, małe wymagania co do ciśnienia i temperatury, niskie koszty inwestycyjne i operacyjne, możliwość zagospodarowania istniejącej infrastruktury, w tym przystosowanie do tego celu tankowców przewożących ropę naftową. Oprócz transportu morskiego można wykorzystać transport kołowy ze względu na wysoki współczynnik masy transportowanego gazu do masy zbiornika oraz możliwość dopasowania wielkości ładunku do potrzeb odbiorców. Prace związane z przystosowaniem cystern do przewozu hydratów są prowadzone w Australii (Woodside Offshore Petroleum we współpracy z Uniwersytetem Curtin). Technologia NGH nadaje się zatem szczególnie do zagospodarowania mało ekonomicznych złóż gazu ziemnego i gazów technologicznych. Dotychczas nie mamy jeszcze komercyjnej wersji produkcji, transportu i magazynowania gazu ziemnego pod postacią hydratów. Unikalne właściwości fizyczne hydratów pozwoliły wykorzystać hydraty gazów nie tylko do magazynowania i transportu gazu ziemnego, ale też do separacji niektórych jego składników, między innymi: do oczyszczenia gazu ziemnego z kwaśnych składników (siarkowodor i dwutlenek węgla) czy rozdzielanie metanu od azotu i wyższych węglowodorów. Znane są też inne technologie oparte o specyficzne właściwości hydratów, w tym: odsalanie wody morskiej, rozdzielanie blisko wrzących substancji chemicznych, w technologii wytwarzania papieru, jako magazyn zimnej energii w okresie szczytowym, zatłaczanie dwutlenku węgla na odpowiednią głębokości, w zastosowaniach bioinżynieryjnych, w przemyśle spożywczym i do wielu innych zastosowań.

#### 4. SKRAPLANIE TERMOAKUSTYCZNE

Skroplony gaz ziemny LNG jest jedną z dwóch głównych form transportu gazu ziemnego do odbiorców. Głównymi ogniwami technologii LNG są: skraplanie gazu, transport tankowcami oraz regazyfikacja, czyli tak zwany łańcuch LNG (*chain of service LNG*). Problemy bezpieczeństwa i ochrona środowiska związane z LNG przedstawiono w pracy [7]. W Polsce dopiero rozpoczyna się budowę w Świnoujściu dużego terminalu rozładunkowego LNG, z docelową dostawą 5 mld m<sup>3</sup> rocznie gazu ziemnego. Oprócz dużych terminali LNG znane są również małe instalacje produkowane przez wiele firm, w tym f-my Chicago Bridge & Iron, Tractebel-Distrigaz czy Linde. Małe instalacje są wykorzystywane samodzielnie na potrzeby lokalne, w tym między innymi do: szczytowego zapotrzebowania gazu ziemnego, napędu pojazdów (głównie niskoprężnych) czy zasilanie gazem ziemnym miejscowości do których nie dochodzi sieć dystrybucyjna. W Polsce pracuje w Odolanowie od drugiej połowy lat siedemdziesiątych ubiegłego wieku instalacja skraplania zaazotowanego gazu ziemnego do produkcji helu. Tematem niniejszej pracy jest nowa metoda termoakustycznego skraplania małych ilości gazu. Technologię akustycznego skraplania gazu ziemnego TAD-OPTR (*Thermo Acoustic Driver- Orifice Pulse Tube Refrigerator*) zaproponowano w 1997 roku,

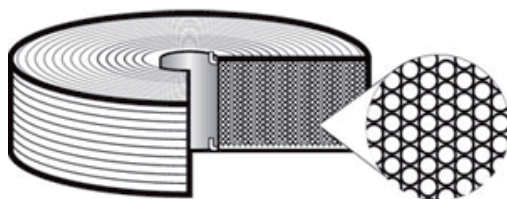


którą zmodyfikowano w 2001 roku do bardziej wydajnej wersji TASHE-OPTR. W technologii TAD różni się cztery elementy (gorący wymiennik ciepła zasilany spalinami gazu ziemnego, stos, zimny wymiennik ciepła chłodzony wodą i rezonator), w których następuje zamiana energii cieplnej na energię akustyczną. Wytwarzanie dużej różnicy temperatur w rezonatorze wypełnionym helem powoduje oscylację fali ciśnieniowej helu. W technologii TASHE (*Thermo Acoustic Sterling Heat Engine*) uzyskuje się bezpośrednio zamianę energii cieplnej na energię oscylującej fali ciśnienia o wysokiej amplitudzie. OPTR oznacza pulsacyjną rurę chłodzącą z dyszą, której nazwa związana jest z cyklicznym charakterem zachodzących w niej procesów. Obecnie koncepcja rury pulsacyjnej intensywnie rozwija się w zastosowaniu do gazowych chłodziarek kriogenicznych. Celem działania OPTR jest zamiana energii akustycznej na „zimno”. Praca systemu OPTR jest podobna do chłodniczego obiegu Stirlinga w którym rozprężarkę zastąpiono rurą pulsacyjną (w której następuje rozprężanie i sprężanie gazu), gorącym wymiennikiem ciepła, dyszą (kryzą) i zbiornikiem wyrównawczym. W przypadku chłodziarki Stirlinga praca jest oddawana na zewnątrz, natomiast tutaj energia jest rozpraszana w postaci ciepła. W wersji TASHE OPTR osiąga się znacznie niższą kriogeniczną temperaturę  $-240^{\circ}\text{C}$  oraz sprawność odniesiona do Carnota wzrasta z 25% do ponad 40%. Obecnie technologia TASHE-OPTR pozwala na otrzymanie od 40 tys. do 80 tys. litrów dziennie skroplonego gazu ziemnego, przy czym możliwa jest dalsze usprawnienie tej technologii. Metodę tą zaproponowała firma Praxair wspólnie z Los Alamos National Laboratory [8]. Zastosowanie tej technologii skraplania gazu ziemnego może być wielorakie: do odwiertów izolowanych, do zapotrzebowań szczytowych, na platformie wydobywczej, do poboru paliwa do pojazdów z systemu przesyłowego czy do wydzielanie (usuwanie) dwutlenku węgla z gazu ziemnego. Metoda może mieć też inne zastosowania np. skraplanie biogazu albo do różnych celów chłodniczych. Zaletą metody jest brak części ruchomych w niskich temperaturach, instalacja modułowa, wysoka sprawność, układ suchy (brak smarów) i hermetycznie szczelny oraz może być przystosowana jako jednostka (instalacja) przewoźna. Literatura związana z termoakustycznym skraplaniem gazu, głównie gazu ziemnego, jest bardzo bogata.

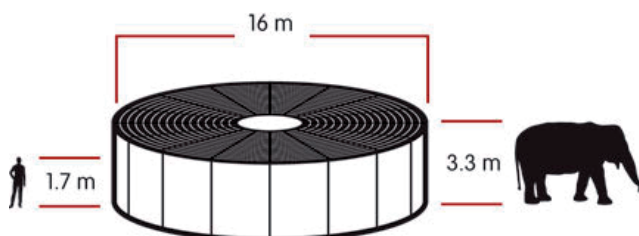
## 5. TRANSPORT SPRĘŻONEGO GAZU ZIEMNEGO (CNG)

Z definicji sprężony gaz ziemny CNG dotyczy raczej gazu magazynowanego lub transportowanego w ciśnieniowych zbiornikach, aniżeli gazu technologii PNP (przesyłanie gazu pod ciśnieniem gazociągiem). W przypadku gdy technologia PNP jest problematyczna, z powodów technicznych lub ekonomicznych, wykorzystuje się zbiorniki wysokociśnieniowe lub zwoje rurek o odpowiedniej średnicy i długości. Tego typu transport dotyczy przede wszystkim eksploatacji mało opłacalnych złóż gazu ziemnego, zwykle jego transportu na krótkie odległości czy poboru gazu na platformie na głębszym morzu, w przypadku nieopłacalności budowy gazociągu. Pierwsze próby transportu gazu ziemnego w butlach do celów komercyjnych wykonano w latach sześćdziesiątych ubiegłego wieku przez Columbia Gas Company. Ograniczenia tej metody były czysto materiałowe i podyktowane względami bezpieczeństwa. Butle te miały grube stalowe ściany i duży ciężar, który ostatnio w związ-

ku ze stosowaniem innego rodzaju stali, spieku aluminiowego oraz rozwojem technologii kompozytów ulega znacznemu zmniejszeniu (nawet o 40%). Około 15 lat temu f-ma Cran & Stennings Technology Inc. przedstawiła projekt transportu gazu ziemnego na statku (patenty amerykańskie 5803005 i 5839383), w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem ponad 200 bar w nawiniętych zwojach grubościennych rurek o małej średnicy („coselle”), umieszczonych w cylindrycznym zbiorniku [9]. Przekrój i wymiary pojedynczej „cosselle”, nazywanej dalej zbiornikiem rurek, przedstawiono na rysunkach 4 i 5.



Rys. 4. Przekrój zbiornika rurek [10]



Rys. 5. Wymiary przeciętnego zbiornika rurek [10]

Wymiary pojedynczego zbiornika rurek podane na rysunku 5 pozwalają magazynować ok. 85 tys. m<sup>3</sup> gazu ziemnego. Na statku znajduje się kilka pojedynczych zbiorników rurek, których rozmiar ma zakres 15÷20 metrów średnicy, od 2,5÷4,5 metra wysokości. Zbiornik rurek waży około 550 ton. Konstrukcja taka poprawia bezpieczeństwo w porównaniu z konwencjonalnymi zbiornikami ciśnieniowymi. Podobne metody (grubsze rurki, odpowiednie zbiorniki i tworzywa kompozytowe) są obecnie wykorzystywane przez inne f-my: Trans Ocean Gas, Trans Canada CNG Technologies Ltd. i Knutsen O.A.S Shipping of Norway. Trochę inny sposób transportu CNG zaproponowano w EnerSea Transport LLC [11], w którym gaz ziemny jest sprężany do wartości ciśnień takich jak w poprzednich metodach i następnie ochładzany do temperatur w zakresie od -18°C do -40°C. Na specjalnie skonstruowanych statkach o wymiarach dostosowanych do ilości ochłodzonego sprężonego gazu ziemnego znajduje się system rur, ze stali węglowej o średnicy 42 cali, ułożony poziomo albo dla mniejszych przewozów piono-



wo. Rury są izolowane cieplnie od otoczenia w odpowiednich zbiornikach. Metodą tą można przewozić maksymalnie do około 20 mln m<sup>3</sup> (1100 mmscf) gazu ziemnego. Dla powyższych metod CNG najtańszy jest transport morski, ale też stosuje się transport na mniejszych basenach wodnych, kolejowy i kołowy. Promotorem technologii transportu gazu metodą CNG może szybko rozwijający się rynek gazu ziemnego jako paliwa motoryzacyjnego [12].

## 6. SPRĘŻONY GAZ ZIEMNY (CNG) DO POJAZDÓW

W eksploatacji paliw do celów motoryzacyjnych korzystny jest wzrost w ich składzie stosunku ilości wodoru do węgla, co podano w następującym szeregu: olej napędowy, benzyna, propan/butany, metan, metanol aż do paliwa przyszłości wodoru. Gaz ziemny jest gotowym paliwem naturalnym, podlegającym jedynie operacjom fizycznym przed jego wykorzystaniem jako źródła energii. Dostęp do sieci przesyłowej lub dystrybucyjnej oznacza praktycznie stałe i nieprzerwane korzystanie z gazu ziemnego jako paliwa w dowolnych punktach sieci, w tym w gospodarstwach domowych. Gaz ziemny jako paliwo do napędu pojazdów posiada szereg zalet związanych z jego właściwościami chemicznymi, uwarunkowaniami eksploatacyjnymi, ekonomią i ekologią. Do najważniejszych zalet można zaliczyć: transport paliwa (głównie odbywa się gazociągami czyli niezależny od pogody i transportu drogowego), tańszy od innych paliw, zamknięty system napełniania od gazociągu po silnik, łatwość zapłonu silnika przy niskiej temperaturze (paliwo jest zawsze w stanie gazowym), bezstukowe spalanie (wysoka liczba oktanowa), mniejsze zużycie oleju silnikowego i zwiększona żywotność silnika w związku z lepszym smarowaniem gładzi cylindrów, konkurencyjność poprzez obniżenie kosztów eksploatacyjnych, dywersyfikacja paliw i wzrost bezpieczeństwa dostaw (poprzez zróżnicowanie paliw, dostawców i odbiorców), niższe koszty związane z ekologią, zmniejszony hałas i wibracje w pojeździe. Niestety są też i wady, między innymi: nieznaczne zmniejszenie mocy silnika i szybkości poruszania się pojazdu, mniejszy zasięg jazdy bez konieczności tankowania czy konieczność stosowania materiałów lekkich celem zwiększenia ładowności pojazdu i zapewnienia mniejszego spalania gazu. Gaz ziemny jest bezpieczniejszy od innych paliw, ponieważ jest dużo lżejszy od powietrza i łatwo rozprzestrzenia się w atmosferze, co minimalizuje zagrożenie nawet przy jego zakresie samozapłonu pod ciśnieniem atmosferycznym (5÷15%). Poza tym temperatura zapłonu jest wyższa od innych stosowanych paliw. Dokładną charakterystykę gazu ziemnego jako paliwa do pojazdów podano w pracy [13]. Jedną z najważniejszych zalet gazu ziemnego są jego walory ekologiczne. Z silników benzynowych i dieslowskich emitowane są uciążliwe i szkodliwe dla ludzkiego zdrowia węglowodory wyższe, benzeny, ołów i związki siarki. Procentową redukcję ilości produktów spalania w pojazdach na gaz ziemny w porównaniu z samochodami na benzynę i olej napędowy podano w tabeli 1. W dużych aglomeracjach miejskich wykryto ścisły związek pomiędzy stopniem zanieczyszczenia powietrza a wzrostem zachorowań rakotwórczych i zgonów.

Największa trudność eksploatacyjna związana jest z zbyt dużym stosunkiem masy zbiornika do masy transportowanego (magazynowanego) gazu ziemnego. Sprężanie do ciśnienia 20 MPa i wyższego lub skraplanie gazu ziemnego są jedynymi praktycznie opanowanymi metodami magazynowania odpowiedniej ilości paliwa na jednostkę objętości.

**Tabela 1****Redukcja zanieczyszczeń odniesiona do benzyny i oleju napędowego [13]**

Substancje	Benzyna	Diesel
Dwutlenek węgla	24%	10%
Tlenek węgla	76%	porównywalna
Tlenki azotu	83%	80%
Węglowodory oprócz metanu	88%	80%
Benzen	99%	97%
Ołów	100%	brak
Ozon	85÷90%	

Oczywiście bada się też inne metody magazynowania gazu ziemnego w małej objętości, w tym zbiorniki z czynnikiem adsorpcyjnym (adsorbent węglowy o odpowiedniej porowatości), który dla tej samej ilości magazynowanego gazu umożliwia zmniejszenie ciśnienia. W ostatnich latach szybko rozwijają się technologie kompozytów (włókna aramidowe (kevlar), szklane i węglowe), dlatego waga zbiorników znacznie zmalała przy jednoczesnym podwyższeniu wytrzymałości materiałów. Zbiorniki sprężonego gazu ziemnego (CNG) są testowane na zagrożenia mechaniczne i termiczne. Dotychczas nie było pożaru lub eksplozji związanej w samochodzie napędzanej gazem ziemnym. Gaz ziemny jako paliwo do pojazdów w postaci CNG powinien być głównie wykorzystywany w aglomeracjach miejskich: przez tabor transportu komunalnego, transport wewnętrzny w przedsiębiorstwach, taksówki i samochody osobowe. W miastach jakaś część pojazdów użyteczności publicznej powinna korzystać z CNG, chociażby w terenie najbardziej zagrożonym ekologicznie, jakimi są centrum i dzielnice zabytkowe, czego przykładem jest Göteborg (siedziba fabryki Volvo) i Madryt. Surowe normy czystości spalin i ostre kryteria ich pomiaru oraz wyższe koszty wytwarzania silnika diesla dla wysokiej poprzeczki parametrów ekologicznych promują w najbliższych latach szybki rozwój produkcji autobusów miejskich napędzanych na gaz ziemny, pomimo lansowanej opcji głębokiego odsiarczania olejów napędowych. Duże znaczenie może mieć zmiana struktury stacji paliw, w których możliwe będzie nabycie: benzyn silnikowych, oleju napędowego, propanu-butanów, sprężonego i skroplonego gazu ziemnego, biopaliw, metanolu, eteru metylowego, wodoru i możliwości ładowania akumulatorów. W wielu pojazdach wersja dwóch paliw (np. gazu ziemnego i benzyny) ma największą szansę powodzenia. Stosownie do danych IANGV (*International Association of Natural Gas Vehicles*) pojazdów napędzanych gazem ziemnym jest obecnie 6,1 miliona przy ponad 10 tys. obsługujących je ogólnodostępnych stacji tankowania. Ponadto, głównie w USA istnieje około 34 tys. własnych (wewnętrznych i domowych) punktów dostępu do sieci gazu ziemnego. Aktualną ilość pojazdów i stacji paliw w krajach dominujących podano w tabeli 2. Największą dynamikę wykorzystania gazu ziemnego do pojazdów mają kraje azjatyckie i Ameryki Południowej.

W Polsce na dzień dzisiejszy eksploatuje się około 1200 pojazdów, w tym 170 autobusów, które są zaopatrywane przez 23 stacje ogólnodostępne i ponad 20 stacji wewnętrznych.

**Tabela 2**

Kraje o największej liczbie pojazdów (dane 2006–2007)

Kraj	Liczba pojazdów	Liczba ogólnodostępnych stacji tankowania	Kraj	Liczba pojazdów	Liczba ogólnodostępnych stacji tankowania
Argentyna	1 459 235	1 400	Chiny	127 100	355
Brazylia	1 357 240	1 410	Kolumbia	100 000	90
Pakistan	1 300 000	1 230	Egipt	67 265	99
Włochy	410 000	558	Ukraina	67 000	147
Indie	334 660	321	Boliwia	57 400	87
Iran	263 660	199	Bangladesz	54 715	118
USA	146 900	1 340	Niemcy	54 770	700

Wzrost zainteresowania gazem ziemnym i szybki rozwój technologii CNG dla pojazdów oraz ekonomii na niej opartej wymaga ujednolicenia zaleceń w formie przepisów międzynarodowych, aczkolwiek regulacje i przepisy dotyczące pojazdów na gaz ziemny mają inny status niż tworzone normy. Wymogi dla gazu ziemnego dotyczące właściwości eksploatacyjnych, warunków bezpieczeństwa oraz ochrony środowiska przyrodniczego regulują normy określone przez PKN (Polski Komitet Normalizacyjny), ESC (European Standardization Committee) i ISO (International Organisation for Standardization). W ISO opracowywaniem norm dla pojazdów napędzanych gazem ziemnym zajmuje się kilka komitetów i organizacji krajowych w dziedzinach podanych w nawiasie: CEN/TC 326 (zaopatrzenie w gaz pojazdów na gaz ziemny), ISO/TC 22/SC25 (pojazdy drogowe napędzane gazem ziemnym), ISO/TC 58/SC3/WG17 (zbiorniki wysokociśnieniowe do magazynowania gazu ziemnego), ISO/TC 193/WG2 (określanie jakości gazu ziemnego stosowanego jako paliwo dla pojazdów) oraz Motor Vehicle Emission Group (przepisy). W świecie promocją pojazdów na gaz ziemny zajmują się między innymi takie organizacje jak IANGV, ENGVA (European Natural Gas Vehicle Association), organizacja NGVC (Natural Gas Vehicle Coalition) zajmująca się rozwojem i wzrostem rynku gazu ziemnego dla pojazdów skupiająca przedsiębiorstwa naftowo-gazowe i motoryzacyjne oraz stowarzyszenie ACEA reprezentujące europejskich producentów samochodów osobowych, samochodów dostawczych i autobusów.

## 7. ROZLICZANIE GAZU ZIEMNEGO W JEDNOSTKACH ENERGII

Rozliczenie gazu ziemnego zazwyczaj odbywa się w jednostkach objętości dla warunków znormalizowanych, które jest jednak mało dokładne nie tylko ze względu na metodykę,

ale głównie z powodu możliwości zmiany składu gazu w trakcie operacji jego transportu. Do wyznaczenia gęstości względnej  $d$  (1) i gęstości  $\rho = 1/V$  lub objętości gazu ziemnego w warunkach znormalizowanych (2) korzysta się z parametrów stanu i wartości współczynnika ściśliwości  $Z$  dla gazu ziemnego. W Polsce stan normalny dotyczy ( $0^{\circ}\text{C}$  i ciśnienie 1 bar) jest stanem odniesienia do bilansowania i rozliczania objętości lub pośrednio energii zawartej w gazie ziemnym. Znany jest jeszcze stan standardowy ( $15^{\circ}\text{C}$  i 1 bar). Współczynnik  $Z$  oblicza się z dokładnością do 0,1% (z wykluczeniem obszarów w pobliżu równowagi ciecz-para) wykorzystując metodę SGERG-88 lub ekwiwalentną metodę AGA-92DC przedstawione w normach ISO. Normę Zakładową ZN-G-4004:2001 oparto o metodę SGERG-88.

$$d = \frac{\rho}{\rho_{pow}} = \frac{\rho^D Z_{pow}}{\rho_{pow}^D Z} = d^D \frac{Z_{pow}}{Z} \quad (1)$$

$$\rho_n = \rho \frac{P_n T Z}{P T_n Z_n} = \rho K \frac{P_n T}{P T_n} \quad (2)$$

Wielkość  $K$  jest względnym współczynnikiem ściśliwości, indeks dolny  $n$  odnosi się do warunków normalnych,  $pow$  do powietrza znormalizowanego, natomiast indeks górny  $D$  oznacza warunki gazu doskonałego. W gazomierzach i zwięzkach kryzowych stosuje się trzy rodzaje przeliczenia objętości gazu z warunków rzeczywistych [Norma Zakładowa ZN-G-4002:2001]: PT, PTZ GNG. W przybliżonej metodzie PT nie uwzględnia się współczynnika  $Z$ , w metodzie PTZ jest uwzględniony bezpośrednio, natomiast w metodzie GNG pośrednio stosownie do wzoru (2).

W związku z liberalizacją rynku gazowniczego pomiary ilościowe objętości gazu ziemnego wymagają dokładniejszych rozliczeń, co wiąże się dodatkowo z pomiarami wielkości fizycznych gazu, bezpośrednio związanych z jakością gazu (jego składem). Do tego celu wykorzystuje się wielkości kaloryczne: ciepło spalania lub wartość opałową i do pewnych zastosowań liczbę Wobbego. Wartości wyrażone na jednostkę objętości należy przeliczyć na warunki rzeczywiste lub odwrotnie z warunków rzeczywistych na warunki odniesienia. Zatem do ilościowej i jakościowej charakterystyki gazu ziemnego należałoby mierzyć dla warunków normalnych energię gazu na jednostkę objętości a jeszcze lepiej masy. Do wyznaczania własności kalorycznych (energetycznych) gazu stosowano dotychczas metody pomiaru oparte o zjawisko spalanie nie mające znamion całkowitej ciągłości pomiaru, to znaczy kalorymetry, wobbomierze albo metody wyznaczające skład gazu z którego określa się wartości kaloryczne (dokładniejsze chromatografy gazowe). W związku z powyższym w ostatnich latach do ciągłych pomiarów wartości kalorycznych gazu ziemnego z porównywalną lub lepszą dokładnością do stanu poprzedniego wykorzystuje się właściwości fizyczne gazu, podobne do technik określenia wartości współczynnika ściśliwości gazu. Do wyznaczenia współczynnika  $Z$  konieczna jest znajomość składu gazu lub jego właściwości fizyczne (gęstość, stężenie dwutlenku węgla czy szybkość rozchodzenia się dźwięku w gazie). W podobny sposób zaproponowano pomiar wartości kalorycznych, tak zwaną metodą korelacyjną opartą o pomiary: spektroskopii w podczerwieni, szybkości rozchodzenia się dźwięku, przewodnictwa cieplnego gazu, przenikalności elektrycznej gazu, lepkości gazu czy ciepła właściwego. Zasada metody określenia wartości kalorycznej gazu (ciepła spalania lub wartości opałowej

czy liczby Wobbego) ma też cechy podobieństwa do sposobu wyznaczania w równaniach ISO gęstości i współczynnika ściśliwości gazu, czyli poprzez stosowanie cztero-składnikowego zastępczego gazu ziemnego, zawierającego dwie substancje palne (metan i węglowodór zastępczy, zwykle propan lub butan) i dwie niepalne (dwutlenek węgla, azot). Zastępczy węglowodór odwzorowuje właściwości fizyczne sumy pozostałych węglowodorów w gazie ziemnym. Do scharakteryzowania takiej zastępczej mieszaniny konieczne jest do jej opisu trzy parametry fizyczne lub dwa, gdy jeden z nich jest mierzony w funkcji parametrów stanu. Czwarte równanie jest suma ułamków molowych lub wagowych mieszaniny.

Najlepszymi urządzeniami do pomiaru kaloryczności gazu ziemnego są obecnie chromatografy gazowe, w granicach dokładności pomiaru od 0,1 do 0,2%. W normie ISO 6976:1995 stabelaryzowano wartości kaloryczne dla wszystkich substancji gazu ziemnego odniesionej do gazu doskonałego i dla następujących warunków odniesienia: na mol, na jednostkę masy i jednostkę objętości. Chromatografy wypierają mniej dokładne kalorymetry i wobbomierze działające na zasadzie spalania gazu. Urządzenia pomiarowe bazujące na metodach korelacyjnych służą do pomiaru ciągłego i mają dokładności pośrednie w zakresie od 0,3 do 0,5 %. Wśród wielu urządzeń wykorzystujących metodę korelacyjną do pomiaru wartości kalorycznych dostępnych na rynku w Polsce należy wymienić między innymi mierniki EMC 500 (patrz katalog katalog Gazomet). Urządzenie to jest wyposażone w trzy mierniki następujących właściwości fizycznych gazu: ciepła właściwego, przewodnictwa cieplnego i lepkości gazu, a także dodatkowo w czujnik stężenia dwutlenku węgla działający na zasadzie absorpcji promieniowania podczerwonego. W sieci wykonuje się pomiary bezpośrednio w punktach odbioru gazu i w punktach reprezentatywnych. Celem przypisania kaloryczności w sieci wykorzystuje się obliczenia symulacyjne, do czego wymagane są warunki brzegowe strumienia i topologia sieci. Znana jest publikacja do wyznaczania energii gazu ziemnego, norma ISO/DIS 15112:2004-09, *Natural gas-energy determination*. Najdoskonalszy byłby pomiar wartości energii na jednostkę masy, np. stosując przepływomierze Coriolisa. Pomiar masy jest szczególnie ważny do warunków ciśnieniowych z szybką zmianą temperatury. Dobrym przykładem jest tankowanie w postaci sprężonej gazu ziemnego na stacjach paliw.

## 8. PODSUMOWANIE

W pracy skupiono się na nowych technologiach związanych z transportem gazu ziemnego, które opierają się o trzy zjawiska: hydratację, sprężanie i skraplanie. Metody te rozwijano z myślą o złożach mało opłacalnych i transporcie gazu na krótkie odległości, ale nie ma żadnych przeciwwskazań ich wykorzystania dla innych warunków. Stopień zaawansowania każdej z metod jest inny. Transport gazu ziemnego pod postacią hydratów nie jest jeszcze wykorzystywany komercyjnie, metoda termoakustycznego skraplania może być wykorzystana między innymi do zapotrzebowań szczytowych czy eksploatacji małych złóż, natomiast metodą CNG w zbiornikach lub rurkach o małej średnicy można, na specjalnie przystosowanych statkach, przewozić większe ilości sprężonego do 200 bar gazu ziemnego. Drugim kierunkiem który omówiono dotyczy zastosowań energetycznych w technologiach ogniwo paliwowych (FC) i w pojazdach napędzanych gazem ziemnym oraz nowej metody pomiaru energii zawartej

w gazie ziemnym. Obie metody FC i CNG rozwijają się bardzo progresywnie ze względu na ich liczne zalety, w tym ekologiczne. Szczególnie duże nadzieje na przyszłość wiąże się z ogniwami paliwowymi ze względu na ich różnorodność zastosowań w całym zakresie mocy. Szybki wzrost zapotrzebowania na gaz ziemny i jego ograniczone zasoby będą powodowały wzrost cen, dlatego szuka się rozwiązań ścisłego ilościowo-jakościowego jego rozliczania. Takie możliwości daje tylko szybkie i dokładne rozliczenie gazu ziemnego w jednostkach energii. W związku z powyższym zaproponowano metodę korelacyjną opartą o pomiar różnych właściwości fizycznych, która to metoda dla niektórych zestawów właściwości dorównuje dokładności obliczeń kaloryczności opartej o pomiar składu chromatograficznie.

## LITERATURA

- [1] Warowny W., Siemek J.: *Procesy chemiczne i elektrochemiczne w wybranych nowych technologiach gazu ziemnego*. Półrocznik Wiertnictwo Nafta Gaz, t. 24, z. 2, 2007
- [2] Demusiak G., Warowny W.: *Stacjonarne ogniwa paliwowe i ich zastosowanie w gospodarstwach domowych*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, t. 79 (10), 10–15, 2005
- [3] Demusiak G., Dzirba D., Warowny W.: *Rola gazu ziemnego w technologiach ogniw paliwowych*. Przemysł Chemiczny, t. 84(11), 808–814, 2005
- [4] Castello L., i inni *Advances in the study of methane storage in porous carbonaceous materials*. Fuel, t. 81, 1777, 2002
- [5] Warowny W., Lorenc Z.: *Hydraty w transporcie i magazynowaniu gazu ziemnego*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna t. 80 (10), 2006, 24–31
- [6] Sloan Jr, E.D., *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. Marcel Dekker, Inc., 1998
- [7] Warowny W., Rudziński W.: *Wybrane zagadnienia ochrony środowiska i bezpieczeństwa związane ze skroplonym gazem ziemnym*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, t. 78 (6), 2004, 186–192
- [8] Wollan J.J., Swift G.W.: *Development of a thermoacoustic natura gas liquefier*. AIChE Meeting, New Orleans, LA. March 2002, 11–14,
- [9] Cran@Stenning Technology Inc., Cosselle CNG Carrier, *Gas Utilization Research Forum*. San Francisco, Dec. 17, 1998
- [10] adres internetowy: [www.coslle.com](http://www.coslle.com)
- [11] Dunlop J.P., White C.N.: *CNG transport technology is delivering on promises*. SPE 84254, 2003
- [12] Warowny W., Tkacz A.: *Gaz ziemny paliwem optymalnym do napędu pojazdów, cz.1. Zagadnienia przyrodnicze i techniczne*. Nowoczesne Gazownictwo, t. 4, 2002, 41–46, oraz *Przesłanki i rozwój rynku, cz. 2, t. 2, 2003, 39–44*
- [13] Warowny W., Tkacz A.: *Gaz ziemny i jego charakterystyka jako paliwa do pojazdów*, Gaz. Woda i Technika Sanitarna, t. 75 (8), 2001, 267–272