

1

## OPIS STANU BIEŻĄCEGO

Obecnie jakość paliwa gazowego w punktach sieci: przesyłowej, dystrybucyjnej, dostaw na granicach, polskich kopalniach oraz u dużych odbiorców jest monitorowana za pomocą procesowych chromatografów gazowych (PGC) analizujących skład gazu z zakresu C1-C6+, N2 i CO2. Pomiar tych składników jest wystarczający do wyznaczenia parametrów kalorycznych gazu ziemnego stanowiących, obok objętości, podstawę do rozliczeń z odbiorcą.

Ze względu na zastosowane rozwiązania techniczne w chromatografach: aplikacje analityczne z zastosowaniem kilku kolumn, układów wielozaworowych oraz helu jako gazu nośnego, obecnie zainstalowane analizatory nie mają możliwości oznaczania wodoru. Wynika to również z faktu, że ten składnik w gazie ziemnym obecnie nie musi być analizowany, bo w nim nie występuje.

W najbliższym czasie to się jednak zmieni, w związku projektami związanymi z dozowaniem wodoru do sieci gazu ziemnego (instalacja Power-to-Gas-P2G). Jako wiodąca firma na rynku chcemy się do tego jak najlepiej przygotować. Stąd też nasze poszukiwania najlepszego rozwiązania mogącego być uzupełnieniem już istniejących analizatorów chromatograficznych o selektywne analizatory wodoru.

2

## ZAKRES ZMIENNOŚCI GŁÓWNYCH SKŁADNIKÓW GAZU ZIEMNEGO ORAZ LIMITY POZOSTAŁYCH PARAMETRÓW?

Nie ma zdefiniowanego składu chemicznego gazu ziemnego. Gaz ziemny grupy E nazywany również wysokometanowym, jako naturalna kopalina, może charakteryzować się w pewnym obszarze zmiennością stężeń poszczególnych składników wpływających na jego parametry fizykochemiczne.

Inny skład ma gaz odbierany w terminalu LNG im. Lecha Kaczyńskiego w Świnoujściu – i tu też może być zmienność w zależności od miejsca, skąd przy płynął statek, inny jest wydobywany w naszych kopalniach, a jeszcze inny przy płynący do nas gazociągami z kierunku wschodniego. Dlatego też przyrząd powinien poprawnie wykonywać pomiary stężenia wodoru w gazie ze wszystkich tych kierunków.

W tabeli 1 przedstawiono zestawienie wymagań dotyczących jakości gazu ziemnego wysokometanowego (grupa E), inne grupy gazów są brane pod uwagę.

Parametr	Jednostka	Wymaganie
Zawartość siarkowodoru	mg/m <sup>3</sup>	max 7,0
Zawartość siarki merkaptanowej	mg/m <sup>3</sup>	max 16,0
Zawartość siarki całkowitej	mg/m <sup>3</sup>	max 40,0
Zawartość tlenu	%(mol/mol)	max 0,2
Zawartość tlenku węgla	%(mol/mol)	max 3,0
Zawartość par rtęci	ug/m <sup>3</sup>	max 30,0

Parametr	Jednostka	Wymaganie
Temperatura punktu rosy wody dla 5,5 MPa od 1 kwietnia do 30 września	°C	max +3,7
Temperatura punktu rosy wody dla 5,5 MPa od 1 października do 31 marca	°C	max -5,0
Temperatura punktu rosy węglowodorów	°C	max 0,0
Zawartość pyłu o średnicy cząstek większej niż 5 um	mg/m <sup>3</sup>	max 1,0
Liczba Wobbego dla gazu grupy E	MJ/m <sup>3</sup> (kWh/m <sup>3</sup> )	min 45,0 max 56,9 (min 12,5 max 15,806)
Ciepło spalania wysokometanowy grupy E	MJ/m <sup>3</sup> (kWh/m <sup>3</sup> )	Min 38 (10,556 ) Ale może być więcej niż 34 do 38
Zmienność temperatury paliwa wprowadzanego	°C	0-50

Uwaga: Objętość w m<sup>3</sup> w warunkach T=273,15°C,

Pewien pogląd na poziom stężenia poszczególnych składników może dać poniżej zamieszczona Tabela ze stężeniami gazów grupy E zależnych od kierunków zasilania, a mogących w sieci występować zamiennie. Jedną mogą zdarzyć się gazy zawierające np 99,3 % metanu lub 6 % azotu.

Składniki1)	Gaz 1	Gaz 2	Gaz 3	Gaz 4	Gaz 5	Gaz 6	Gaz 7
Metan	95,05	93,43	91,9	96,54	96,32	95,38	94,05
Etan	2,62	6,25	5,71	1,96	2,22	1,18	2,79
Propan	0,774	0,03	1,353	0,44	0,318	0,145	0,943
I-Butan	0,1182	0,0015	0,13	0,0713	0,0643	0,019	0,0938
N-Butan	0,1234	0,002	0,029	0,0665	0,0494	0,047	0,1146
I-Pentan	0,0268	0,0009	0,025	0,0126	0,0093	0,017	0,0148
N-Pentan	0,019	0,0008	0,005	0,0088	0,0062	0,013	0,0071
Grupa C6+	0,02	0,0001	0	0,0103	0,0156	0,033	0,0134
Azot	0,83	0,29	0,58	0,77	0,69	3,17	1,97
CO <sub>2</sub>	0,423	0,0003	0,00	0,1195	0,3103	0,00	0,0005
Ciepło spalania [MJ/m <sup>3</sup> ]	40,88	41,63	42,54	40,5	40,45	39,18	40,7

1) wszystkie stężenia wyrażone w % molowych,



## Orientacyjne składy i zakresy zmienności składu gazu ziemnego

składnik		Gazy polskie i rosyjskie [% mol/mol]			Gazy z LNG [% mol/mol]		
		przykład	min	max	przykład	min	max
metan	CH <sub>4</sub>	97,005	94	99,5	91,8	90	97
etan	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1,7	0,2	1,5	6	0,1	7
propan	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,28	0,05	1	1	0,05	1,3
n-butan	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,05	0,01	0,06	0,1	0	0,7
i-butan	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,04	0,01	0,06	0,1	0	0,7
n-pentan	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,01	0	0,04	0	-	-
i-pentan	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,01	0	0,04	0	-	-
neo-pentan	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0	0	0,03	0	-	-
n-heksan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,005	0	0,05	0	-	-
n-heptan	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	0	0	0,02	0	-	-
n-oktan	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	0	0	0,02	0	-	-
n-nonan	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	0	0	0,02	0	-	-
azot	N <sub>2</sub>	0,7	0,5	7	1	0,1	3,5
tlen	O <sub>2</sub>	0	0	0,2 <sup>1</sup>	0		
argon	Ar	0	0	0,05	0		
Hel	He	0	0	0,3	0	-	-
ditlenek węgla	CO <sub>2</sub>	0,2	0	3	0		

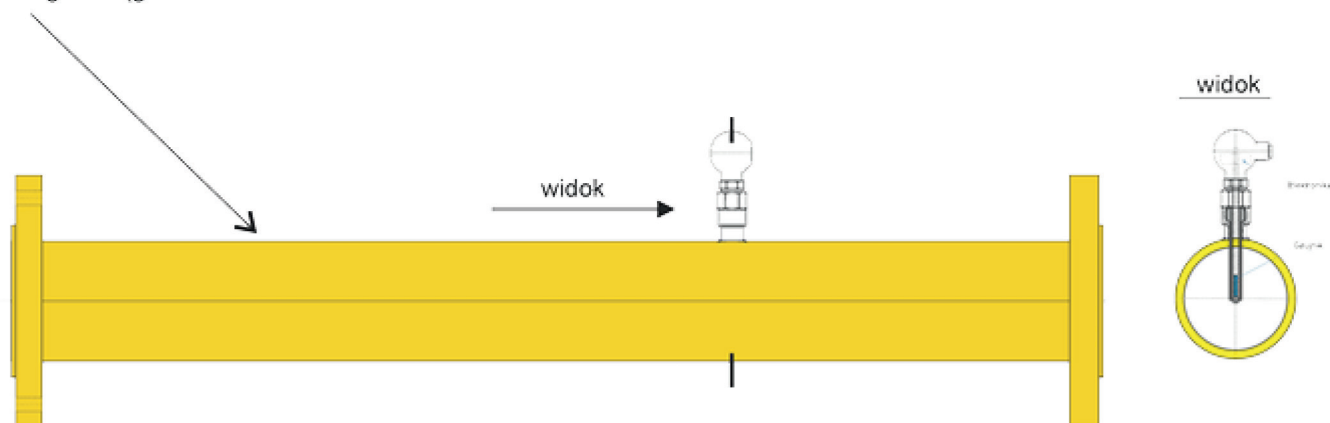
Dodatkowo można założyć, że poziom węglowodorów nienasyconych i aromatycznych jest mniejszy niż 20 ppm.

### 3 W JAKIM MIEJSCU BĘDZIE UMIESZCZONY CZUJNIK?

Są możliwe dwa warianty

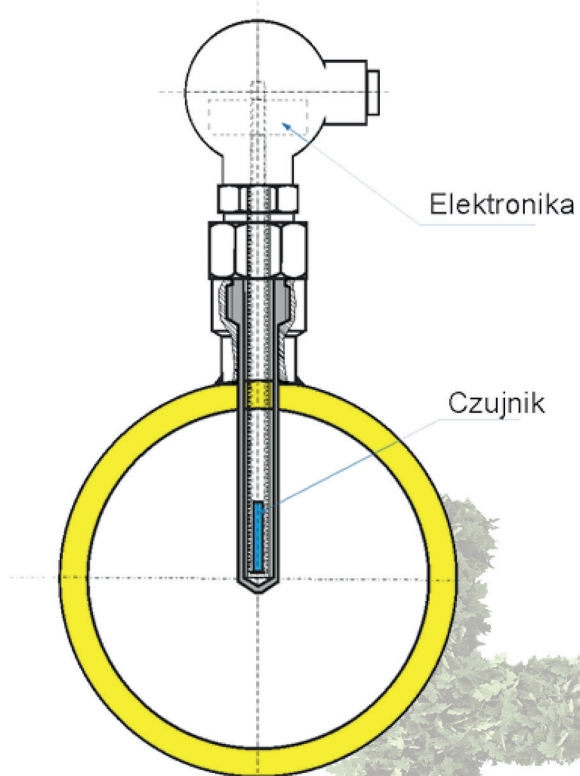
- W gazociągu jak na rysunku 1
- Na linii poboru próbki, rysunek 2

Fragment gazociągu

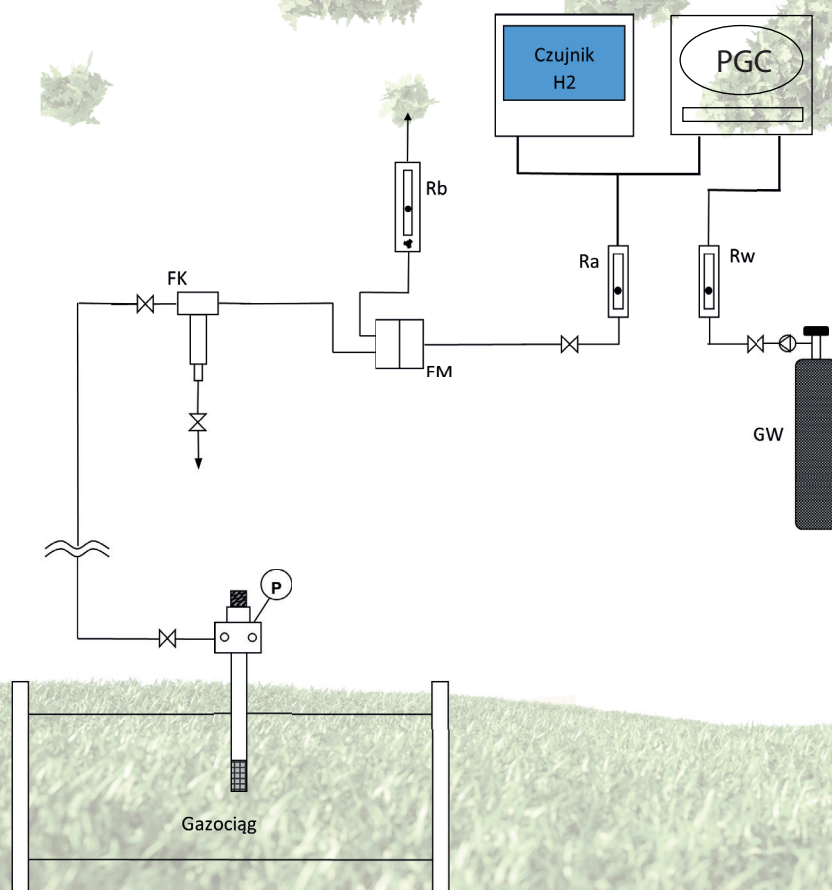


<sup>1</sup>maksymalna dopuszczalna wartość podana w przepisach, nigdy tak dużo nie zaobserwowano.

Rys. 1a. Schemat umieszczenia czujnika w gazociągu.



Rys. 1b. Schemat umieszczenia czujnika w gazociągu – przybliżenie.



Rys. 2. Schemat układu poboru próbki gazu do czujnika wodorowego przy chromatografie.



**P** – sonda próbkująca (sonda z redukcją wewnętrzną)

**GW** – gaz wzorcowy

**FM** – filtr membranowy (lub cząstek stałych)

**FK** – filtr koalescencyjny

**Rb** – rotametr przepływu w linii boczniowej (z zaworem regulacyjnym)

**Ra** – rotametr przepływu w linii podawania próbki bezpośrednio do modułów analitycznych: procesowego chromatografu gazowego (PGC) oraz czujnika wodoru.

**Rw** – rotametr przepływu w linii gazu wzorcowego

#### 4 JAKIE JEST CIŚNIENIE MIERZONEGO GAZU?

Czujnik będzie montowany przy już istniejących procesowych chromatografach gazowych (PGC) z wykorzystaniem ich linii poboru próbki zgodnej z ST-IGG-0205:2015<sup>2</sup>. Nadciśnienia panujące w takiej linii to 0,5÷3 bary.

Drugim rozwiązaniem jest zamontowanie czujnika bezpośrednio w gazociągu (wg rys 1) (nadciśnienie do 5 bar lub do 85 bar jeżeli na wysokim ciśnieniu). Linie impulsowe próbki są stabilizowane termicznie i gaz w niej powinien mieć temperaturę w zakresie 15÷25°C.

#### 5 JAKI JEST WYMAGANY ZAKRES POMIAROWY I DOKŁADNOŚĆ CZUJNIKA?

Czujnik ma mierzyć stężenia wodoru w gazie ziemnym. Opracowanie urządzenie/czujnika spełniającego następujące kryteria:

- a) zakres pomiaru stężenia wodoru w gazie ziemnym od 0,3% do 10%, w dalszej przyszłości może być potrzebny do 23%,
- b) dokładność pomiaru 0,3%
- c) poprawne działanie dla wszystkich gazów ziemnych wysokometanowych występujących w Polsce,
- d) krótki czas detekcji/szybki pomiar,

#### 6 W JAKICH WARUNKACH OTOCZENIA MA PRACOWAĆ CZUJNIK?

Czujnik może być zamocowany na dwa sposoby:

- a) Na linii poboru próbki jak chromatograf - wówczas temperatura mierzonego gazu może być regulowana przez podgrzewacze i mieścić się np. w granicach +5 do +40 °C. Elektronika współpracująca z czujnikiem będzie wewnątrz pomieszczenia ogrzewanego.
- b) W gazociągu, zanurzony jak czujnik temperatury. Temperatura gazu zazwyczaj wynosi od 8 do 25°C. Elektronika współpracująca z czujnikiem będzie w otwartym terenie narażona na zmiany temperatur, jakie występują w naszej strefie klimatycznej.

<sup>2</sup> Standard Izby Gospodarczej Gazownictwa pt Ocena jakości gazów ziemnych. Chromatografy gazowe procesowe do analizy składu gazu ziemnego=101,325kPa.

## 7 DO JAKICH ZASTOSOWAŃ PRZEWIDZIANO JEST CZUJNIK?

Istnieją dwa obszary zastosowania:

- a) Wynik z pomiaru stężenia wodoru otrzymany z czujnika ma być uzupełnieniem pomiarów wykonywanych przez zainstalowane na sieci gazowej chromatografy procesowe, które w obecnym wykonaniu nie wykrywają wodoru.
- b) Pomiary z czujnika mają służyć do sterowania pracą urządzeń do dodawania wodoru do sieci gazu ziemnego. Bardzo ważne są w tym przypadku zabezpieczenia przed przekroczeniem zadanego stężenia wodoru. Kontrola oraz bezpieczeństwo w procesie dodawania wodoru do sieci z gazem ziemnym wymagają niezawodnego urządzenia do pomiaru stężenia wodoru w atmosferze gazu ziemnego.

## 8 CZY W ANALIZOWANYM GAZIE NALEŻY SIĘ SPODZIEWAĆ (I W JAKIM STOPNIU) ZWIĄZKÓW KRZEMU (SILOKSANÓW), AMONIAKU? CZY NALEŻY SIĘ SPODZIEWAĆ ZANIECZYSZCZEŃ W POSTACI CIAŁ STAŁYCH (PYŁÓW)?

Norma na poziom pyłu o średnicy większej niż  $5\mu\text{m}$  to  $1\text{ mg/m}^3$  gazu w warunkach normalnych. Można założyć, że gaz będzie od nich wolny w większym stopniu, bo w układzie poboru próbki (do PGC) są instalowane dodatkowe filtry.

Obecnie w gazie ziemnym nie występują zawiązki krzemu (siloksany) oraz amoniak. Jednak w przyszłości wraz z pojawieniem się biometanu w systemie gazowym mogą one zaistnieć. Wymagania<sup>3</sup> na te zawiązki to: siloksany całkowite  $\leq 0,3\text{ mg/m}^3$ , amoniak  $\leq 10,0\text{ mg/m}^3$ .

## 9 JAKA JEST ZAWARTOŚĆ WODY (WILGOTNOŚĆ) W PRZEDMIOTOWYCH GAZACH?

Według wymagań wartość temperatury punktu rosy wody dla ciśnienia  $5,5\text{ MPa}$  nie powinna być wyższa niż  $+3,7^\circ$  dla okresu 1 kwietnia do 30 września i  $-5,0^\circ\text{C}$  dla okresu od 1 października do 31 marca co odpowiada ok  $93\text{ ppm(w)}$  lub  $5,9\text{ g/m}^3$  oraz dla II okresu  $47\text{ ppm(w)}$  lub  $3\text{ g/m}^3$  przy gęstości gazu średnio ok  $0,75\text{ kg/m}^3$ .

## 10 JAKIE SĄ OCZEKIWANIA DOTYCZĄCE STABILNOŚCI CZASOWEJ WSKAZAŃ – CZY SĄ TO DNI/TYGODNIE, MIESIĄCE?

Oczywiście im dłużej tym lepiej. Przyrząd ewentualnie będzie montowany przy już istniejących procesowych chromatografach gazowych (PGC), które są przyrządami praktycznie bezobsługowymi - ingerencja człowieka wymagana jest raz na 3-6 miesięcy i polega jedynie na wymianie butli z gazem nośnym (najczęściej helem), dlatego też stabilność przyrządu powinna być jak najdłuższa.

Chromatografy te (PGC) mają moduł autokalibracji z podłączoną butlą z gazem wzorcowym i można ewentualnie ją wykorzystywać do adiustacji czujnika, ale nie powinno to nadmiernie skomplikować jego konstrukcji. Innym rozwiązaniem jest prosta kalibracja wykonywana przez przeszkolony personel, jednak nie powinna być ona wymagana częściej niż raz na 3 miesiące.

<sup>3</sup>Standard Izby Gospodarczej Gazownictwa pt Ocena jakości gazów ziemnych. Chromatografy gazowe procesowe do analizy składu gazu ziemnego= $101,325\text{kPa}$ .



## 11 CO OZNACZA KONKURENCYJNOŚĆ CENOWA W STOSUNKU DO METOD CHROMATOGRAFII GAZOWEJ (PGC)?

Obecnie koszt zakupu samego procesowego chromatografu gazowego (PGC) do analiz pełnego składu gazu z wodorem to ok. 160 tys. zł. Dlatego też cena przyrządu powinna być sporo niższa, by była konkurencyjna i aby nie opłacało się wymieniać całego chromatografu, a jedynie doposażyć już istniejące analizatory w moduł analityczny wodoru. Należy mieć na uwadze, że im niższa cena przyrządu, tym szybsza jego popularyzacja.

## 12 CZY SĄ DOSTĘPNE NA RYNKU ANALIZATORY WODORU W GAZIE?

Tak są, ale zdecydowana większość z nich jest oparta na metodzie pomiaru przewodności cieplnej (tzw. katarometry) bez rozdziału składników, a więc są nieselektywne. Przyrządy te służą do wyznaczania stężenia wodoru w mieszaninach dwuskładnikowych i nie mają zastosowania w gazie ziemnym z uwagi na jego naturalną zmienność.

## 13 CZY W PROJEKCIE NALEŻY PRZEWIDZIEĆ CAŁY UKŁAD POBORU PRÓBKII GAZU ZIEMNEGO?

Na tym etapie nie. W początkowej fazie wprowadzania analizatorów wodoru planuje się wykorzystanie układu poboru próbki wspólnego z chromatografem.

## 14 CO OZNACZA STABILNOŚĆ CZASOWA WSKAZAŃ – OGRANICZONY DRYF?

Procesowe chromatografy gazowe mają zaimplementowaną procedurę autokalibracji z zastosowaniem podłączonego na stałe gazu wzorcowego, a więc nie potrzebują ingerencji obsługi. Dla analizatorów wodoru na etapie konkursu takie rozwiązanie nie jest wymagane, choć w przyszłości nie można takiego rozwiązania wykluczyć. Jednak oczekuje się, żeby dryf w perspektywie 2-3 miesięcy nie spowodował przekroczeń w zakładanej dokładności pomiaru, a sama ewentualna procedura wzorcowania nie była skomplikowana.

## 15 CO TO JEST STREFA ZAGROŻENIA WYBUCEM ORAZ ATEX?

Są to miejsca, na których mogą wystąpić atmosfery wybuchowe i do takich stref są kwalifikowane stacje gazowe, na których pracują urządzenia pomiarowe. W związku z tym muszą one spełniać odpowiednie wymagania np. posiadać wykonanie przeciwwybuchowe iskrobezpieczne lub ognioszczelne lub o budowie wzmocnionej. Certyfikat bezpieczeństwa i zgodności z dyrektywą 2014/34/UE ATEX 114 dla urządzeń, osprzętu i elementów wyposażenia przewidzianych do pracy w strefach zagrożenia wybuchem zostanie wydany przez Jednostkę Notyfikowaną w rozumieniu ustawy o systemie oceny zgodności.

## 16 CO OZNACZA STWIERDZENIE KRÓTKI CZAS DETEKCJI/SZYBKI POMIAR?

Chromatografy procesowe (PGC) mają cykl analityczny trwający od 3 - 5 minut. Oczekujemy, że czas odpowiedzi, w którym analizator będzie wskazywał co najmniej 95 % wartości końcowej, wyniesie nie więcej niż 60 s.

Czujnik może być sprawdzony przez CLPB w laboratorium oraz przy okazji prac w ramach projektu PtG/InGrid. Na przestrzeni ostatnich dwóch dekad w CLPB były testowane procesowe chromatografy gazowe które później trafiły na sieć gazową jak i inne przyrządy do pomiaru kaloryczności gazu (tz przyrządy korelacyjne). dlatego też w tym obszarze pracownicy laboratorium mają duże doświadczenie, wymagany sprzęt i materiały odniesienia. Po potwierdzeniu spełnienia wymagań będzie od razu zastosowany do sterowania urządzeniem służącym do dodawania wodoru do gazu ziemnego w prototypowej instalacji w Odolanowie. Początkowo czujnik będzie pracować pod nadzorem równolegle wykonywanych pomiarów stężenia wodoru przez chromatograf procesowy. Później powinien być użyty zamiast chromatografów procesowych w układach mieszania gazów we wszystkich budowanych instalacjach gdzie dodawany będzie wodór. Obecnie używane na sieci przesyłowej i dystrybucyjnej (Gaz-system i PSG) setki chromatografów nie mają możliwości pomiaru zawartości wodoru. Użycie czujnika pozwoli uzupełnić ten brak a tym samym nie będzie konieczna wymiana tych chromatografów na nowsze modele wykrywające wodór.

