

GAZ ZIEMNY I JEGO CHARAKTERYSTYKA JAKO PALIWA DO POJAZDÓW KOŁOWYCH

Przedruk z artykułu: Warowny W., Tkacz A.

„Gaz ziemny i jego charakterystyka jako paliwa do pojazdów kołowych”, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 8, 267-272 (2001).

Notki o autorach

Witold Warowny

Absolwent Politechniki Warszawskiej. Doktor nauk chemicznych - Instytut Chemii Fizycznej PAN w Warszawie, doktor habilitowany nauk technicznych - Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, specjalność gazownictwo ziemne. Zatrudniony w kilku instytucjach naukowych i przemysłowych, w tym przez 6 lat na trzech uniwersytetach w USA i Kanadzie. Z branżą gazowniczą związany od 30-tu lat, pracując w IGNiG jako adiunkt oraz w PGNiG S. A jako doradca wiceprezesa Zarządu. Autor ponad 50 publikacji z dziedziny gazownictwa.

Obecnie jest profesorem Politechniki Warszawskiej -Wydział Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii w Płocku.

Anatol Tkacz

Absolwent Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, specjalista z zakresu gazownictwa ziemnego. W przemyśle gazowniczym przechodził kolejne szczeble zawodowe od stanowiska mistrza po zastępcę dyrektora ds. technicznych w „Gazowni Warszawskiej” i wiceprezesa Zarządu, zastępcy dyrektora generalnego ds. gazownictwa w PGNiG S.A, a także pracował jako członek Zarządu EuRoPolGaz S. A. i wiceprezes Zarządu Investgas S. A. Obecnie pełni funkcję Prezesa Zarządu w firmie ZRUG Warszawa Spółka Akcyjna.

Wprowadzenie

Gaz ziemny dla pojazdów kołowych jest paliwem o wielu zaletach i powinien być wykorzystany przede wszystkim tam gdzie czynnikiem nadrzędnym jest ochrona środowiska przyrodniczego. Oprócz ekologii głównymi uwarunkowaniami stosowania gazu ziemnego jako paliwa silnikowego do napędu pojazdów są: bezpieczeństwo i wygoda jego użytkowania, niższa

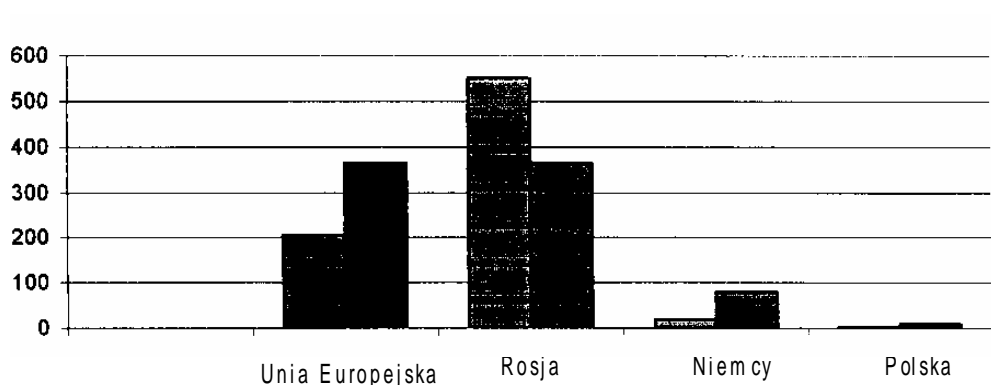
cena nabywcza od benzyn silnikowych, olejów napędowych, alkoholi i propanu-butanów oraz pomost technologiczny do wodorowego paliwa przyszłości w silnikach spalinowych i w ogniach paliwowych [1]. Z technicznego punktu widzenia wykorzystanie gazu ziemnego jako paliwa do silników spalinowych jest znane i sprawdzone. Praktyczne zainteresowanie się gazem ziemnym do napędu pojazdów pojawiło się w krajach mających łatwy do niego dostęp i tam gdzie jest dużo tańszy od innych paliw. Wiek XX był okresem dominacji paliw motoryzacyjnych wytwarzanych z ropy naftowej, natomiast w wieku XXI znaczący wpływ w ich bilansie może mieć gaz ziemny. Udokumentowane naturalne zasoby gazu ziemnego przeliczone na obecne globalne jego zapotrzebowanie wystarczą na około siedemdziesiąt lat, podczas gdy złoża ropy naftowej tylko na pół wieku. Oczywiście ilości te zmieniają się wraz z nowymi możliwościami technologiczno-technicznymi. W ostatnich dziesięcioleciach odkryto na dnie oceanów i w obszarach wiecznej zmarzliny ogromne zasoby hydratów [2], których głównym składnikiem jest metan uwięziony w krystalicznej strukturze wody w postaci stałej. Zasoby hydratów w przeliczeniu na energię są, co najmniej dwukrotnie większa od razem wziętych zasobów wszystkich paliw kopalnianych (węgla, ropy naftowej i gazu ziemnego). Gaz ziemny jako paliwo do napędu pojazdów magazynuje się w postaci sprężonej lub skroplonej. Na obecnym etapie rozwoju technologii motoryzacyjnych opartych bezpośrednio lub pośrednio na gazie ziemnym jako paliwie do napędu pojazdów, jedynym rozwiązaniem komercyjnym jest stosowanie sprężonego gazu ziemnego. Zainteresowanie gazem ziemnym do napędu pojazdów kołowych wzrosło w latach dziewięćdziesiątych dwudziestego wieku i największymi jego rynkami zbytu są: Argentyna, Włochy, Rosja i USA. Obecnie na świecie jeździ około półtora miliona pojazdów wykorzystujących sprężony gaz ziemny pobierany z blisko czterech tysięcy stacji napełniania. Ilość pojazdów kołowych na gaz ziemny ciągle wzrasta, głównie z powodu coraz ostrzejszych norm ochrony środowiska i redukcji kosztów ekologicznych, ponieważ gaz ziemny jako paliwo silnikowe może sprostać wymaganiom ekologicznym, dla przykładu – obowiązującej w krajach Unii Europejskiej normie Euro 3. Obecny polski stan posiadania, to około czterdziestu pojazdów i cztery otwarte stacje napełniania (Przemyśl, Kraków, Warszawa i Rzeszów), z czego dwie znajdują się bezpośrednio przy kopalniach gazu ziemnego. W niniejszej pracy przedstawiono gaz ziemny w aspekcie jego zasobów, właściwości i wykorzystania jako paliwa do pojazdów kołowych, w tym został porównany z innymi paliwami, ze szczególnym uwzględnieniem wodoru jako paliwa przyszłości.

Charakterystyka gazu ziemnego

Gaz ziemny jest mieszaniną gazów o różnym i niepowtarzalnym składzie - w zależności od jego pochodzenia i miejsca wydobycia. Głównym składnikiem gazu ziemnego jest metan

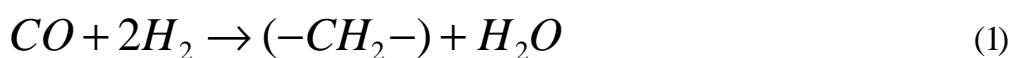
(CH₄) oraz małe ilości innych substancji: azot (N₂), dwutlenek węgla (CO₂), alkany (C_nH_{2n+2}; węglowodory nasycone), związki siarki (w tym związki organiczne zawierające siarkę i siarkowodór; H₂S), pary rtęci (Hg), woda (H₂O) i wiele innych substancji w ilościach śladowych, między innymi węglowodory aromatyczne (benzen czy toluen). Litera *n* w uogólnionym wzorze chemicznym na alkany jest współczynnikiem stwierdzającym ilość atomów węgla w cząsteczce. Dla metanu *n*=1, dla etanu *n*=2, C₂H₆, dla propanu *n*=3, C₃H₈, itd. W złożach gazu ziemnego towarzyszących ropie naftowej zawartość alkanów wyższych od metanu jest trochę większa, których ilości maleją ze wzrostem masy cząsteczkowej węglowodoru. W Polsce złoża gazu ziemnego o wysokiej zawartości metanu występują w rejonie Karpat, natomiast złoża gazu ziemnego z bardzo dużą zawartością azotu znajdują się na Niziu Polskim, w tym złoża bogate w hel (He). W Polsce udokumentowane zasoby gazu ziemnego szacuje się na 160 miliardów (mld) normalnych metrów sześciennych (*m_n³*), natomiast całkowite zasoby świata oszacowane w roku 1999 wynoszą 150 bilionów (bln) *m_n³*. Definicja warunków normalnych dotyczy temperatury 273,15 K (0 °C) i ciśnienia 101,325 kPa. Normy ISO (International Organisation for Standardization) zalecają temperaturę 288,15 K (15 °C) dla warunków normalnych, która prawdopodobnie będzie temperaturą obowiązującą. Roczne światowe wydobycie gazu ziemnego wynosiło 2,3 bln *m_n³*, w tym w krajach Unii Europejskiej 210 mld *m_n³* i Rosji 550 mld *m_n³*. W tym samym roku kraje Unii Europejskiej zużyły 360 mld *m_n³*, podczas gdy Polska tylko 10 mld *m_n³*, co oznacza czterokrotnie mniejsze zużycie gazu w Polsce na jednego mieszkańca w porównaniu z krajami ościennymi. Bieżąca eksploatacja polskich zasobów gazu ziemnego stanowi około 40% jego potrzeb w skali roku, natomiast zużycie gazu ziemnego pokrywa tylko 9,5% bilansu energetycznego kraju. Wydobycie i zużycie gazu ziemnego dla strategicznych partnerów Polski przedstawiono na rysunku 1.

Rys 1. Wydobycie i zużycie gazu ziemnego w 1999 roku



pierwsza kolumna - Wydobycie [mld m³]; druga kolumna - Zużycie [mld m³]

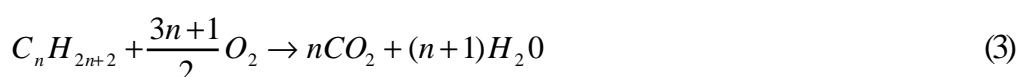
Potrzeby energetyczne świata są zaspakajane w 25% przez gaz ziemny, który wykorzystuje się do celów energetycznych i jako surowiec chemiczny. Gaz ziemny zastąpił na rynku energetycznym prawie całkowicie gazy wytwarzane metodami przemysłowymi z paliw stałych: w gazowniach klasycznych, koksowniach i instalacjach zgazowania. Gaz ziemny jako paliwo jest wykorzystywany w gospodarstwach domowych, w sektorze komunalnym, w przemyśle, elektroenergetyce i do napędu pojazdów, co jest głównym przedmiotem niniejszego artykułu. W przemyśle chemicznym gaz ziemny służy jako surowiec do syntez. Otrzymuje się z niego półprodukty i produkty, takie jak wodór (H_2), nawozy, amoniak (NH_3), metanol (CH_3OH), aldehyd mrówkowy ($HCHO$), kwasy organiczne (mrówkowy; $HCOOH$ i octowy; CH_3COOH), woski, olefiny (alkeny); C_2H_{2n} , etery (dwumetyloeter, DME i dwuetoksymetan; DMM), oleje smarowe, oleje napędowe, benzyny silnikowe, dodatki do paliw, rozpuszczalniki, polietylen i inne. DME może być doskonałym paliwem zastępczym do silnika diesla, natomiast DMM może być dodawany do olejów napędowych. Wszystkie te produkty otrzymuje się z substratów węglowodorowych (zawartych w węglu kopalnym, ropie naftowej i w gazie ziemnym) w procesie ich konwersji w nadmiarze pary wodnej na gaz syntezowy (tlenek węgla i wodór), który następnie poddaje się katalitycznemu procesowi Fischer-Tropscha. W wielkim uproszczeniu reakcje tego procesu można zapisać:



gdzie $-CH_2-$ reprezentuje rodnik w łańcuchu węglowodorowym. Katalizatorami w procesie są najczęściej kobalt, nikiel, cynk, miedź, chrom żelazo i ich tlenki w złożach fluidalnych, zawiesinie lub umieszczone na stałym podłożu.

Coraz częściej zwraca się uwagę na marnotrawstwo gazu ziemnego w związku z jego bezużytecznym spalaniem w pochodniach procesów technologicznych i przy złożach towarzyszących ropie naftowej oraz na zagospodarowanie złóż trudnodostępnych, lokalnych i marginalnych. Gaz ziemny tak jak każdy inny gaz jest ściśliwy [3], co pozwala na jego magazynowanie pod ciśnieniem w podziemnych zbiornikach naturalnych takich jak skały porowate, kawemy solne, warstwy wodonośne i w wyrobiskach węglowych oraz na powierzchni w postaci skroplonej i w zbiornikach ciśnieniowych. Gazociągi przesyłowe i dystrybucyjne to także magazyny gazu ziemnego. Magazynowanie dużych ilości gazu ziemnego stwarza niezawodność jego dostaw do odbiorcy w każdych warunkach. Ostatnio bada się możliwości magazynowania gazu ziemnego pod postacią hydratów.

W pracy [2] przedstawiono podstawową wiedzę dotyczącą hydratów: ich charakterystykę, procesy i zjawiska opisujące ich zachowanie, lokalizację zasobów oraz możliwości ich wykorzystania, zagrożenia z nimi związane, metody badań i obliczeń oraz problematykę hydratów w przemyśle gazowniczym. Surowy gaz ziemny uzdatnia się w wielu procesach (między innymi osusza, odsiarcza, pozbawia kondensatów węglowodorowych i dla niektórych złóż oczyszcza na zawartość dwutlenku węgla, rtęci i azotu) zanim zostanie przesłany siecią gazociągów lub w postaci skroplonej za pomocą transportu morskiego lub/i przed jego użytkowaniem, tak aby jego skład, właściwości fizykochemiczne i warunki bezpieczeństwa odpowiadały normom ilościowo-jakościowym. Wymogi dla gazu ziemnego dotyczące właściwości eksploatacyjnych, warunków bezpieczeństwa oraz ochrony środowiska przyrodniczego regulują przepisy i normy określone przez PKN (Polski Komitet Normalizacyjny), ESC (European Standardization Committee) i ISO. Gaz ziemny o określonym składzie charakteryzują: wartości lepkości oraz gęstości w funkcji temperatury i ciśnienia, wartości ciepła spalania lub/i liczby Wobbego, wartości parametrów termodynamicznych dla punktów rosy wody i węglowodorów, wartości temperatury i ciśnienia punktów krytycznych oraz wymagane jest określenie zawartej w nim ilości cząstek stałych (patrz m.in. PN-87/C-96001). W Polsce w wysokometanowym gazie ziemnym dopuszczonym do użytkowania jest nie mniej niż 92% metanu. Gaz ziemny jest bezbarwny, bezwonny, dużo lżejszy od powietrza i nie jest toksyczny, ponieważ w swoim składzie zwykle nie zawiera tlenu węgla jako składnika, natomiast związki siarki są usunięte do wartości ustalonej w PN. Brak zapachu gazu ziemnego wymaga nawaniania (w Polsce stosuje się THT; tetrahydrotiofen). W normach ISO do nawaniania gazu zaleca się siarczki alkiłowe i cykliczne oraz merkaptany alkiłowe. Gaz ziemny w aspekcie ochrony środowiska przyrodniczego jest bezpiecznym i czystym paliwem o najniższej wśród paliw emisji zanieczyszczeń przed i po jego spalaniu. Stosownie do reakcji chemicznej (3) produktami całkowitego spalania alkanów (węglowodorów nasyconych) w tlenie (O_2) lub powietrzu (około 21% obj. tlenu i 79% obj. azotu) są para wodna i dwutlenek węgla.



W przypadku niepełnego spalania alkanów oprócz dwutlenku węgla tworzy się trujący tlenek węgla; CO. Gaz ziemny po spalaniu nie jest jednak paliwem szkodliwym dla ludzkiego zdrowia, ponieważ w spalinach brak jest w nadmiarze stałych substancji nieorganicznych (pył, sadza - węgiel pierwiastkowy) i substancji szkodliwych, w tym trujących takich jak substancje organiczne (węglowodory aromatyczne czy aldehydy), tlenki azotu; NO_x (N_2O , NO, NO_2 , N_2O_3 , N_2O_5), tlenki siarki (SO , SO_2 , SO_3) i tlenek węgla. Z tlenków azotu największe ilości powstają

chemicznie obojętnego tlenku azotu (NO) i powstałego z jego utlenienia dwutlenku azotu (NO₂). Pozostałe tlenki azotu są do pominięcia zgodnie z wartościami termodynamicznych stałych równowagi chemicznej [4]. Gaz ziemny tworzy z powietrzem mieszaniny wybuchowe w zakresie stężeń metanu 5%-15%, będąc zarazem bezpieczny poniżej i powyżej tego zakresu. W warunkach jego użytkowania oraz w otwartej przestrzeni atmosferycznej nie wybucha, lecz spala się spokojnym płomieniem. Do zalet stosowania gazu ziemnego jako dobrego paliwa zalicza się także: gazowy stan skupienia pozwalający na elastyczność jego wykorzystania związaną z automatyzacją procesów i urządzeń, wyższe od innych paliw ciepło spalania na jednostkę masy paliwa i wysoką wydajność procesu spalania, trudno palny w naturalnych warunkach w powietrzu (jego temperatura samozapłonu wynosi około 640 °C i jest o 300 °C wyższa niż dla benzyny) oraz brak w jego składzie gazów korozyjnych niebezpiecznych dla silników, turbin i innych urządzeń. Temperatura samozapłonu jest temperaturą, w której paliwo w powietrzu może ulec samorzutnemu zapaleniu się.

Sprężony gaz ziemny do napędu pojazdów

W nowoczesnej gospodarce obserwuje się z roku na rok wzrost znaczenia transportu kołowego i jednocześnie dynamiczny wzrost ilości pojazdów, co stwarza wiele zagrożeń dla środowiska przyrodniczego. Różnorodność stosowanych paliw do napędu pojazdów daje możliwości wyboru pomiędzy nimi, dlatego zagrożenie środowiska można znacznie zmniejszyć wprowadzając gaz ziemny jako paliwo silnikowe do napędu pojazdów kołowych. Należy zauważyć, że pod pojęciem paliwo gazowe funkcjonuje w Polsce potoczna nazwa gaz płynny lub autogaz, będący produktem rafineryjnym ropy naftowej, który jest mieszaniną propanu i butanów; C₄. Temperatura krytyczna ciecz-gaz dla propanu wynosi 96,7 °C, natomiast dla *n*-butanu 152 °C. Zatem, nazwa paliwo gazowe jest słuszną tylko połowicznie, ponieważ gaz płynny w temperaturach napełniania jest cieczą w równowadze fazowej z jego parą własną (gazem), podczas gdy dla tych samych temperatur gaz ziemny jest w fazie gazowej i to znacznie powyżej jego temperatury krytycznej (około minus 81-82 °C). Dla scharakteryzowania właściwości energetycznych i użytkowych stosowanych paliw dzieli się je na rodziny i grupy. Czynniki charakteryzującymi paliwo są ciepło spalania, liczba Wobbego i skład gazu. Gaz ziemny dla silników spalinowych należy do rodziny gazu ziemnego, grupy gazu wysokometanowego, którego ciepło spalania zawiera się pomiędzy 30,5 MJ/m³ a 47,5 MJ/m³. Górne wartości ciepła spalania tego zakresu wynikają z większej zawartości w gazie ziemnym węglowodorów wyższych, o czym świadczy standardowe ciepło spalania gazu ziemnego, które wynosi około

39 MJ/m³. Warunkiem koniecznym przy stosowaniu gazu ziemnego jako paliwa do silnika pojazdów jest magazynowanie jego dużej ilości w małej objętości, co wymaga skroplenia lub sprężenia gazu, po wcześniejszym jego uzdatnieniu do wymogów zgodnych z normami [6]. Gaz ziemny spręża się do ciśnienia optymalnego 20-25 MPa, którego wartość uwarunkowana jest względami bezpieczeństwa. W przybliżeniu można stwierdzić na podstawie równania stanu Clapeyrona, że przy zaniedbaniu wpływu współczynnika ściśliwości gazu magazynowana ilość sprężonego gazu ziemnego jest większa o wartość ilorazu ciśnienia po sprężeniu do ciśnienia atmosferycznego, albo dosłownie równa się ilorazowi gęstości gazu pod ciśnieniem magazynowania do gęstości gazu dla ciśnienia roboczego silnika, zwykle atmosferycznego. Skraplanie gazu ziemnego jest metodą około trzykrotnie bardziej wydajną od metody sprężania gazu w przeliczeniu na ilość energii magazynowanej w jednostce objętości, ale też jest metodą bardziej energochłonną. Gaz ziemny w postaci ciekłej (skroplonej) magazynuje się w temperaturze około minus 163 °C będącą temperaturą równowagi fazowej ciec-zgaz pod ciśnieniem 0,1 MPa. W tym przypadku redukcja do objętości skroplonego gazu ziemnego lub wzrost jego gęstości są równe stosunkowi gęstości cieczy (gazu skroplonego) do gęstości gazu w warunkach normalnych, która to wartość wynosi około 630; w przybliżeniu iloraz wartości gęstości gazu ziemnego podanych w tab. 1 oznaczonych dwoma gwiazdkami.

Tablica 1. Porównanie paliw silnikowych

Wyszczególnienie	Gaz ziemny w stanie ciekłym	Gaz płynny; autogas	Benzy na silnikowa	olej napędowy
Wybrane właściwości paliw				
Temperatura samozapłonu, °C	630-640	500*	320-360*	550-600*
Granice samozapłonu (% obj. paliwa w powietrzu)	5-15	1,8-9,0	1,4-7,6	0,6-5,0
Liczba oktanowa	115-135	125*	90-96*	25
Orientacyjna gęstość, kg/m ³	gaz ciecz	0,73** 450**	2,16* 532*	- 700-750* 800*
Wartość opałowa, MJ/kg	48,5***	45,9***	42,5	41,7
Ciepło spalania, MJ/kg	53,9***	49,8***	46,7	44,8
Redukcja zanieczyszczeń w procentach odniesiona do benzyny i oleju napędowego				
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%	

* dane z pracy [5], ** gęstość metanu w warunkach normalnych wynosi $0,716 \text{ kg/m}^3$, natomiast gęstość metanu skroplonego w równowadze z jego parą pod ciśnieniem, $0,1 \text{ MPa}$ (temperatura minus $161,5 \text{ }^\circ\text{C}$) wynosi $422,5 \text{ kg/m}^3$, *** dla założonej 3% masy gazów nieorganicznych zawartych w gazie ziemnym, **** dla czystego propanu i butanu w równych ilościach wagowych.

Ilość substancji chemicznych i innych zanieczyszczeń zawartych w gazie ziemnym definiuje jednoznacznie jakość gazu, które to ilości są znormalizowane dla warunków jego użytkowania [6]. Dla celów motoryzacyjnych wartość energetyczna gazu ziemnego mierzona ciepłem spalania lub liczbą Wobbego powinna być stabilna. Za tę wartość odpowiada stałość składu gazu w dopuszczonym w Polsce zakresie oscylującym wokół $0,95 \pm 0,02$ ułamka objętościowego (molowego) metanu. W tab. 2 przedstawiono składy gazu dostarczanego do użytkowników w kilku wybranych krajach.

Tablica 2. Składy gazu w procentach objętościowych

Kraj	Metan; CH_4	Etan; C_2H_6	Propan; C_3H_8	Azot; N_2	Dwutlenek węgla; CO_2	Liczba Wobbego MJ/m^3
Algeria	89,0	8,1	1,0	0,5	-	55,0
Dania	90,5	5,3	2,0	0,3	0,6	54,9
Francja	97,6	2,2	0,1	0,4	-	53,5
	96,2	1,2	0,3	1,8	0,3	52,5
Hiszpania	89,0	8,1	1,0	0,5	-	55,0
Niemcy	98,3	0,5	0,2	0,8	-	53,0
	85,6	8,8	2,5	0,6	1,7	54,3
Norwegia	83,5	11,3	2,7	1,5	-	54,9
Włochy	99,6	0,1	0,02	0,3	0,02	53,5
	98,4	0,5	0,2	-	0,8	52,7

Gaz ziemny o tak dużej zawartości metanu pozwala na równomierne i bez stukowe spalanie, ponieważ jego liczba oktanowa wynosi około 130 i jest bardzo wysoka w porównaniu z liczbą oktanową 90-96 dla benzyn silnikowych. W przypadku gazu ziemnego często używa się liczby metanowej będącej odpowiednikiem liczby oktanowej dla

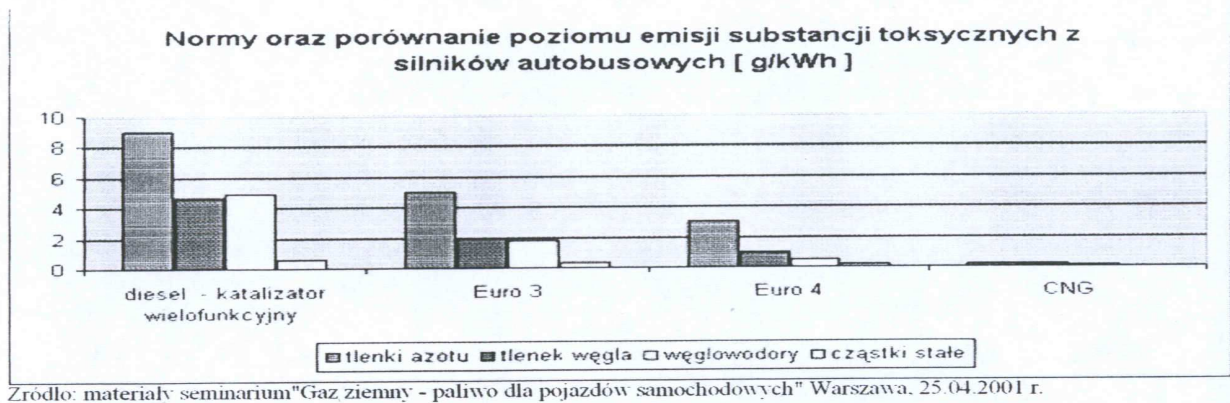
benzyn. Poza wartością energetyczną gazu ziemnego jako paliwa do pojazdów również wymogi dla wilgoci i czystości są bardzo wysokie przed jego sprężeniem na stacji napełniania. Gaz ziemny przed użyciem do pojazdu powinien być suchy w celu zapobiegania tworzeniu się hydratów w cienkich przewodach pojazdów oraz powinny być usunięte z niego cząstki stałe. Zawartość pary wodnej w gazie ziemnym przesyłanym gazociągiem wysokociśnieniowym zazwyczaj wynosi powyżej 100 mg wody w przeliczeniu na jeden normalny metr sześcienny gazu (m_n^3). Wartość taka w paliwie do pojazdów byłaby wielokrotnie za duża w stosunku do ilości dopuszczalnych. Zatem, sprężony gaz ziemny stosowany dla pojazdów musi być dodatkowo osuszony do wartości około 12 mg wody na m_n^3 , co odpowiada punktowi rosy wody minus 30 °C przy ciśnieniu 20 MPa, które to warunki są podyktowane możliwością tworzenia się hydratów lub zatorów lodowych w ekstremalnych zimowych temperaturach otoczenia obniżonych dodatkowo w związku z efektem Joule'a Thomsona ochłodzenia się gazu przed silnikiem podczas jego rozprężania (kilka stopni Celsjusza na jeden MPa spadku ciśnienia). Do tak głębokiego i szybkiego osuszania gazu ziemnego stosuje się osuszanie membranowe, bezpośrednie chłodzenie gazu, sprężanie gazu razem z chłodzeniem, reakcje chemiczne z wodą i techniki sorpcyjne: adsorpcyjne, absorpcyjne lub technologię mieszaną taką jak wykorzystanie higroskopijnych właściwości chlorków wapnia lub chlorków i bromków litu. Do wstępnego odwodnienia najczęściej stosuje się dwuetylenoglikol; DEG lub trójetylenoglykol; TEG wykorzystywane w kolumnach absorpcyjnych, natomiast do głębokiego odwodnienia stosuje się w kolumnach adsorpcyjnych sита molekularne (krystaliczne glinokrzemiany zwane też zeolitami), silikażele i aktywowane tlenki glinu. Kolumny adsorpcyjne i absorpcyjne pracują w cyklach sorpcja (adsorpcja, absorpcja) i desorpcja kolumn, które regeneruje się za pomocą podgrzanego do wysokiej temperatury gazu ziemnego. Dla małych stacji napełniania (domowych) zamiast kolumn stosuje się adsorbery rurowe. Stosownie do pracy [7] w polskich stacjach napełniania przyłączonych bezpośrednio do kopalń osiąga się temperaturę punktu rosy wody poniżej minus 25 °C za pomocą metody absorpcyjnej polegającej na barbotażu gazu przez warstwę stężonego metanolu. Należy zwrócić również uwagę na punkt rosy węglowodorów celem zapobiegania wykropleniu się w przewodach węglowodorów wyższych (kondensatów). W pracy [8] przedstawiono opis równowag fazowych układów dwuskładnikowych substancji gazu ziemnego. Punkty rosy węglowodorów w odróżnieniu od dokładnie zmierzonej doświadczalnie wartości punktu rosy wody wyznacza się zazwyczaj za pomocą obliczeń, wykorzystując do tego celu empiryczne równania stanu [9].

Sprężony gaz ziemny (CNG) staje się ważnym elementem na szybko rozwijającym się rynku paliw, dlatego ze względu na jego zalety ekologiczne i bezpieczeństwo użytkowania oba

zagadnienia zostaną omówione szerzej. W dużych aglomeracjach miejskich uliczny ruch kołowy jest często czynnikiem decydującym o zanieczyszczeniu atmosfery a niejednokrotnie gleby i wody, zagrażającym środowisku przyrodniczemu. Rejony te są narażone na znaczne przekroczenie hałasu i ilości substancji szkodliwych dla zdrowia. Dobrze spalanie zależy jest od rodzaju i jakości paliwa oraz od stosownych katalizatorów. W gazie ziemnym w odróżnieniu od paliw ciekłych nie występują w znacznych ilościach wyższe węglowodory nasycone i aromatyczne, które w konsekwencji są w produktach spalania w ilościach śladowych. Spalenie paliw powoduje tworzenie się zanieczyszczeń związanych z niekompletnym spalaniem (tlenek węgla, sadza), z produktami utleniania pośredniego części organicznej paliwa (aldehydy czy kwasy organiczne), tlenkami azotu (utlenienia azotu z powietrza i paliwa) oraz produktami utlenienia związków siarki. W spalinach znajdują się substancje cieplamiane: dwutlenek węgla, ozon, tlenki azotu (N_2O i NO_2) i metan, nieorganiczne gazy toksyczne (tlenki azotu, tlenki siarki i tlenek węgla) i substancje szkodliwe dla ludzkiego zdrowia takie jak rakotwórcze wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, pyły, cząsteczki metali ciężkich (czteroetylku ołowiu będącego dodatkiem przeciwstukowym do benzyn silnikowych czy molibdenu z oleju smarującego). Nie należy zapominać o innych skondensowanych odpadach motoryzacyjnych. Za efekt cieplamiany powodujący ocieplenie się klimatu w 50% odpowiedzialne są produkty spalania, w tym powstałe z silników spalinowych. Ilościowo największy 40% udział ma dwutlenek węgla, natomiast udział metanu spalającego się w górnych warstwach atmosfery wynosi tylko 3%. Często spotykanym zjawiskiem jest smog, który jest zawiesiną mgły, węglowodorów i cząsteczek substancji powstałych podczas spalania paliwa (tlenki azotu i siarki) lub tworzących się pod wpływem energii słonecznej substancji wtórnych (nadtlenki, ozon, azotany czy aldehydy). Taki stan rzeczy powoduje poszukiwania paliw czystszych, o zawartości odpadów akceptowalnych przez środowisko przyrodnicze. W porównaniu z benzyną silnikową i olejem napędowym zastosowanie do napędu pojazdów kołowych gazu ziemnego powoduje znaczne zmniejszenie ilości emitowanych substancji szkodliwych i toksycznych a nawet całkowite wyeliminowanie niektórych z nich. W tabelicy 1 przedstawiono średnie zmniejszenie emisji zanieczyszczeń powstałych ze spalania gazu ziemnego w odniesieniu do benzyn silnikowych i oleju napędowego. Warto zauważyć znaczne obniżenie emisji podstawowego produktu spalania, jakim jest dwutlenek węgla w porównaniu do pozostałych paliw, a to z powodu niskiego stosunku węgla pierwiastkowego do wodoru w gazie ziemnym, oszacowanego na 0,255. Gaz ziemny jest paliwem spełniającym wszystkie poziomy zanieczyszczeń wymagane w Europie i zapisywane w kolejnych rygorystycznych normach od Euro 2 do Euro 5, które ograniczają dopuszczalną ilość emisji substancji szkodliwych pochodzących z silników spalinowych. Norma Euro 2 obowiązywała od roku 1996,

norma Euro 3 od roku 2000, natomiast w przyszłości będą obowiązywać normy Euro 4 (rok 2005) i Euro 5 (rok 2008). Znacznie niższe poziomy emisji tlenku węgla i tlenków azotu w pojazdach napędzanych gazem ziemnym od zaleceń obecnie obowiązującej normy Euro 3 oraz brak cząstek stałych przedstawiono na rysunku 2. Kolejnym aspektem ekologicznym stosowania gazu ziemnego jako paliwa do pojazdów jest obniżenie drgań i głośności pracy silnika gazowego przeciętnie o kilka decybeli, co znacznie podwyższa komfort jazdy. Gaz ziemny jako paliwo do pojazdów jest bardzo atrakcyjny i przyjazny dla środowiska przyrodniczego a zatem doskonały w zagęszczonych miejscach zamieszkania, w obszarach zabytkowych, rekreacyjnych i sanatoryjnych wymagających bezwzględnie wymogu ochrony środowiska.

Rysunek 2



Sprężony gaz ziemny jako paliwo znajduje się w pojazdach w atestowanych zbiornikach wysokociśnieniowych dających pełną gwarancję bezpieczeństwa. Zbiorniki są testowane na optymalne ciśnienia robocze powiększone o współczynnik bezpieczeństwa i poddawane są próbom wytrzymałościowym. W związku z powyższym zbiorniki te są bardziej wytrzymałe od zbiorników niskociśnieniowych paliw płynnych na uderzenia w czasie wypadku, podczas pożaru i wybuchu. W razie konieczności elektroniczne urządzenia odcinają dopływ gazu do silnika lub wypuszczają gaz ze zbiornika paliwa w sytuacjach niebezpiecznych i awaryjnych. W literaturze [5] wzmiankowano o magazynowaniu w zbiornikach pojazdów tej samej ilości gazu ziemnego pod ciśnieniem kilkakrotnie niższym niż ciśnienie optymalne sprężonego gazu ziemnego, w których to zbiornikach wewnętrzna powierzchnia zbudowana jest z monolity czego adsorbentu węglowego o określonej porowatości. Taka technologia obniża także ciśnienie stacji napełniania do 3,5-4 MPa co daje możliwość bezpośredniego poboru gazu do zbiornika w pojeździe kołowym z wysokociśnieniowej sieci przesyłowej. W przypadku zbiornika nieszczelnego gaz ziemny ulatnia się natychmiast do atmosfery ku górze, ponieważ jest prawie o połowę lżejszy od powietrza (gęstość względna do powietrza

wynosi 0,55-0,58; ważna zaleta dla warunków bezpieczeństwa szczególnie w pomieszczeniach), podczas gdy mieszanina propanu i butanów gromadzi się nad powierzchnią (cięższa od powietrza), natomiast paliwa ciekłe rozlewają się na powierzchni, co może powodować eksplozje i zagrożenia pożarowe. Również temperatura zapłonu gazu ziemnego jest znacznie wyższa od temperatur zapłonu benzyny, oleju napędowego i mieszaniny propanu-butanu utrudniając jego przypadkowy zapłon, a poza tym stężenia gazu ziemnego w granicach stężeń wybuchowości występuje zbyt krótko, aby doszło do zagrożenia eksplozją. Temperaturę i granice samozapłonu przedstawiono w tabelicy 1.

Innymi atrybutami stosowania sprężonego gazu ziemnego do napędu pojazdów poza korzystnym wpływem na środowisko przyrodnicze i większym bezpieczeństwem, są: znacznie większe zasoby gazu ziemnego od zasobów ropy naftowej, ogólna dostępność i możliwość bezpośredniego wykorzystania złóż lokalnych, brak konieczności magazynowania gazu na niektórych stacjach napełniania, dogodność i łatwość transportu gazu (niezależność od pogody i transportu samochodowego), dodatkowa dywersyfikacja rynku paliwowego zwiększającego konkurencyjność i wzrost bezpieczeństwa dostaw (poprzez zróżnicowanie paliw, dostawców i odbiorców), niższe koszty związane z ekologią, niższe koszty eksploatacyjne (niższa na świecie cena gazu ziemnego od 15 do 50% w porównaniu z paliwami ciekłymi), wyższe koszty budowy silnika diesla dla osiągnięcia tego samego poziomu czystości spalin w odniesieniu do kosztów silnika gazowego, kreowanie nowych miejsc pracy, unowocześnienie taboru samochodowego, większe możliwości nowych rozwiązań technicznych, stosowanie pojazdów dwupaliwowych (gaz + elektryczność, gaz + benzyna), zamknięty system napełniania od gazociągu po silnik, łatwość zapłonu silnika przy niskiej temperaturze (ponieważ paliwo jest zawsze w stanie gazowym), mniejsze zużycie oleju silnikowego i dłuższa żywotność silnika i filtrów oleju (z racji lepszego smarowania gładzi cylindrów i braku osadzania się na ich ściankach cząstek stałych, jako konsekwencją słabej rozpuszczalności gazu ziemnego w związkach organicznych o dużej masie cząsteczkowej). Natomiast do wad można zaliczyć: nieznaczne zmniejszenie mocy silnika i szybkości poruszania się pojazdu, mniejsza długość jazdy bez konieczności napełniania, dotychczasowy negatywny odbiór społeczny gazu ziemnego jako paliwa bezpiecznego, dodatkowe koszty dotyczące nowych lub przerobionych pojazdów na gaz ziemny, koszty budowy związane z infrastrukturą stacji napełniania sprężonym gazem ziemnym, mała ilość stacji napełniania oraz trwające prace nad przepisami i normami. Wszystkie powyższe wady są możliwe do zminimalizowania, a niektóre z nich nawet do wyeliminowania.

W mniejszej pracy przedstawiono zalety sprężonego gazu ziemnego jako paliwa ekologicznego i bezpiecznego w czasie napełniania, jazdy i postoju w porównaniu do propanu-

butanów, benzyn silnikowych i oleju napędowego. Najbardziej jednak doskonałym paliwem z ekologicznego i energetycznego punktu widzenia jest wodór przewidywany jako paliwo przyszłości. Wodór jest paliwem ekologicznie czystym, ponieważ jego silnie egzotermiczna reakcja spalania wytwarza tylko parę wodną:



i śladowe ilości tlenków azotu jako konsekwencja spalania wodoru powietrzem. Niestety wodór sprawia duże trudności technologiczne i eksploatacyjne, ponieważ jako najmniejsza cząsteczka chemiczna może łatwiej przenikać przez metale, łatwiej wybucha i intensywnie pali się. Granice samozapłonu wodoru w powietrzu są bardzo szerokie - od 4% do 75% objętościowych. Nie bez znaczenia jest negatywny odbiór wodoru jako paliwa. Technologia motoryzacyjna oparta na gazie ziemnym (sprężonym i skroplonym) jest pierwowzorem dla ekologicznego przyszłościowego paliwa wodorowego. Drugim elementem pomostu motoryzacyjnego pomiędzy gazem ziemnym i wodorem są ekologiczne i o wysokiej sprawności energetycznej technologie ogniw paliwowych, które prawdopodobnie będą oparte bezpośrednio na gazie ziemnym przetwarzanym w pojeździe w wodór lub metanol wytworzony przemysłowo z gazu ziemnego. Obszerny opis dotyczący zastosowania ogniw paliwowych do celów energetycznych i motoryzacyjnych przedstawiono w pracy [1]. Proces elektrochemiczny ogniw paliwowych wytwarzających energię elektryczną bazuje na reakcji (4) pozwalającej znacznie podwyższyć sprawność energetyczną w porównaniu z procesem spalania wykorzystanym do produkcji energii mechanicznej opartym o cykl Camota.

Obecnie prawie wszystkie autobusy i pojazdy komunalne napędzane są paliwem dieslowskim (olejem napędowym), dla którego szuka się paliwa alternatywnego. Agencje rządowe ustanawiają coraz ostrzejsze ograniczenia na emisje powodowane spalaniem paliwa w silnikach pojazdów kołowym, dlatego coraz większe zainteresowanie jest paliwami czystymi na bazie gazu ziemnego: metanolem, eterem DME, sprężonym gazem ziemnym oraz paliwem wodorowym dla silnika spalinowego lub dla ogniwa paliwowego. Na obecnym etapie rozwoju technologii rozwiązaniem optymalnym jest gaz ziemny magazynowany w pojeździe w stanie sprężonym, który dla silników spalinowych jest paliwem tanim, ekologicznym, bezpiecznym i komfortowym. Tendencja rozpiętości cen paliw na korzyść gazu ziemnego będzie w przyszłości prawdopodobnie utrzymana, chociażby z powodu mniejszych zasobów ropy naftowej aniżeli gazu ziemnego. Dla użytkownika pojazdu najważniejsza jest ekonomia, natomiast z punktu widzenia społecznego równie ważne są akceptowalne koszty ekologiczne, ponieważ produkowane zanieczyszczenia przez pojazdy napędzane benzyną olejem silnikowym są kilkakrotnie wyższe w porównaniu z pojazdami gazowymi. W każdym mieście jakaś część pojazdów powinna korzystać ze sprężonego

gazu ziemnego, chociażby w terenie najbardziej zagrożonym ekologicznie, jakimi są centrum miast i dzielnice zabudowane. Pojazdy kołowe napędzane gazem ziemnym stanowią jednak znikomą część ich całkowitej liczby w skali świata, pomimo przedstawionych ewidentnych zalet sprężonego gazu ziemnego jako paliwa. Dotychczas potencjalni klienci nie interesują się gazem ziemnym jako paliwem do napędu pojazdów, ponieważ istnieją bariery społeczne, ekonomiczne i administracyjno-prawne i mają zbyt małą wiedzę o jego zaletach jako silnikowego paliwa w transporcie kołowym oraz o potencjalnej produkcji pojazdów napędzanych gazem ziemnym. W rozwoju rynku sprężonego gazu ziemnego należy wykorzystać różne formy szerokiego i ogólnodostępnego przekazu informacji i upowszechniania wiedzy oraz powinny być nim zainteresowane odpowiednie władze samorządowe i każdy zakład gazowniczy działający w obszarze aglomeracji miejskiej. Również przepisy prawne winny uwzględniać konieczność stosowania paliw zmniejszających emisję substancji szkodliwych i ograniczających hałas, poza tym nie bez znaczenia do rozwoju rynku sprężonego gazu ziemnego dla pojazdów kołowych będzie dogodna polityka podatkowa państwa, szczególnie w okresie promocji tak jak to jest w wielu krajach świata. Atrakcyjność gazu ziemnego jako paliwa do napędu pojazdów powinna dotyczyć wszystkich zainteresowanych stron i obejmować pełne współdziałanie pomiędzy nimi: dostawcami gazu, producentami pojazdów gazowych, producentami i operatorami stacji napełniania i użytkownikami pojazdów. Reasumując, elementami decydującymi o powodzeniu gazu ziemnego jako paliwa stosowanego powszechnie będą: bezpieczeństwo, ekologia, wygoda, jasne przepisy normatywne i prawne, ekonomia odniesiona do określonego czasu i ogólnie dostępna sieć stacji napełniania sprężonym gazem ziemnym lub stacji przewoźnych oraz masowa produkcja samochodów przystosowanych do gazu ziemnego.

PIŚMIENNICTWO

1. Warowny W.; Zastosowanie ogniw paliwowych, *Ciepłownictwo w Polsce i na świecie*, 6(9/10), 186-191 (1999).
2. Warowny, W., Hydraty, *Gaz Woda i Technika Sanitarna*, 75(3), 88-94 (2001).
3. Warowny, W., Współczynnik ściśliwości - definicje i zależności termodynamiczne, *Nowoczesne Gazownictwo*, 4(111), 19-26 (1998).
4. Warowny, W., Gruszkiewicz, M., Stan równowagi gazu w wysokotemperaturowym procesie zgazowania grafitu pod ciśnieniem 0,103 MPa, *Gaz Woda i Technika Sanitarna*, 63(3), 68-70 (1989).
5. Mołenda, J., Steczko, K., Ochrona środowiska w gazownictwie i wykorzystaniu gazu, WNT, 2000.
6. Dostępne normy dotyczące sprężonego gazu ziemnego:

- ISO 6570-1: 1983, Natural gas - Determination of potential hydrocarbon liquid content - Part 1: Principles and general requirements
 - ISO 6976: 1995, Natural Gas - Calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe index from composition
 - ISO 11541: 1997 Natural gas - Determination of water content at high pressure
 - ISO 12213-1. 1997 Natural gas - Calculation of compression factor-Part 1: Introduction and guidelines
 - ISO 12213-2: 1997 Natural gas - Calculation of compression factor-Part 2: Calculation using molar-composition analysis
 - ISO 12213-3: 1997 Natural gas - Calculation of compression factor-Part 3: Calculation using physical properties
 - ISO 13443: Natural gas - Standard reference condition
 - ISO 13686: 1998 Natural gas - Quality designation
 - ISO 14532: 2001 Natural Gas-Terminology
 - ISO 15403: 2000 Natural gas - Designation of the quality of natural gas for use as a compressed fuel for vehicles
 - NFPA 52: 1998 Compressed Natural Gas (CNG) Vehicular Fuel System Code
 - plus duża ilość norm w przygotowaniu, patrz „web side” w internecie;
www.iangv.org/html/sources/sources/standard.html
7. Król, E., Ołowski, J., Osuszenie gazu ziemnego przeznaczonego do napędu pojazdów spalinyowych, *Zeszyty Naukowo-Techniczne Oddziały Krakowskiego SITK*, 60, 37-43 (1998).
 8. Warowny, W., Równowagi fazowe składników w gazie ziemnego, *Gaz Woda i Technika Sanitarna*, 74(2) 46-50 (2000).
 9. Gregorowicz, J., Warowny, W., Równania stanu w przemyśle naftowym i gazowniczym, *Nafta -Gaz*, 54(1) 15-23 (1998).