

Metody pomiaru strumienia dwutlenku węgla w transporcie rurociągowym

Methods of measuring carbon dioxide flow in pipeline transport

Tomasz Włodek, Grzegorz Rosłonek*

Słowa kluczowe: *dwutlenek węgla, transport rurociągowy, pomiar ilości, oznaczanie jakości, stany fazowe dwutlenku węgla, wychwytywanie i składowanie dwutlenku węgla*

Streszczenie

Jedną z dróg ograniczenia emisji dwutlenku węgla, zwłaszcza w tych gałęziach przemysłu, które ze względu na wykorzystywane procesy technologiczne nie mają możliwości ograniczenia emisji dwutlenku węgla, jest jego wychwytywanie, następnie transport do miejsca składowania i zatłoczenie do wytypowanych struktur geologicznych. Transport dwutlenku węgla jako kluczowe ogniwo odgrywa istotną rolę w systemach wychwytywania i składowania dwutlenku węgla. Rurociągi, jako najbardziej ekonomiczne, mają ogromne zalety w transporcie dużych ilości dwutlenku węgla. Dwutlenek węgla może być transportowany rurociągami w fazie gazowej, w fazie ciekłej oraz w fazie nadkrytycznej (gęstej fazie gazowej). Istotne różnice we właściwościach CO₂, ze względu na fazę w jakiej jest on transportowany, generują duże wyzwania w zakresie doboru odpowiednich metod pomiaru ilościowego i jakościowego strumienia przesyłanego dwutlenku węgla. W artykule przedstawiono główne metody pomiaru ilościowego i jakościowego strumienia przesyłanego dwutlenku węgla wraz z ich porównaniem.

Keywords: *carbon dioxide, pipeline transport, quantity determination, quality determination, carbon dioxide phase states, carbon dioxide capture and sequestration*

Abstract

One of the paths to reduce carbon dioxide emissions, especially in those industries that, due to the technological processes used, do not have the possibility to reduce carbon dioxide emissions, is its capture, then transport to the storage site and injection into selected geological structures. Carbon dioxide transport as a key link plays an important role in carbon dioxide capture and storage systems. Pipelines, as the most economical, have great advantages in the transport of large amounts of carbon dioxide. Carbon dioxide can be transported by pipelines in the gas phase, in the liquid phase, and in the supercritical phase (dense gas phase). Significant differences in the properties of CO₂ due to the phase in which it is transported generate major challenges in the selection of appropriate methods for quantitative and qualitative measurement of the transmitted carbon dioxide stream. The paper presents the main methods for quantitative and qualitative measurement of the transmitted carbon dioxide stream along with their comparison.

Wstęp

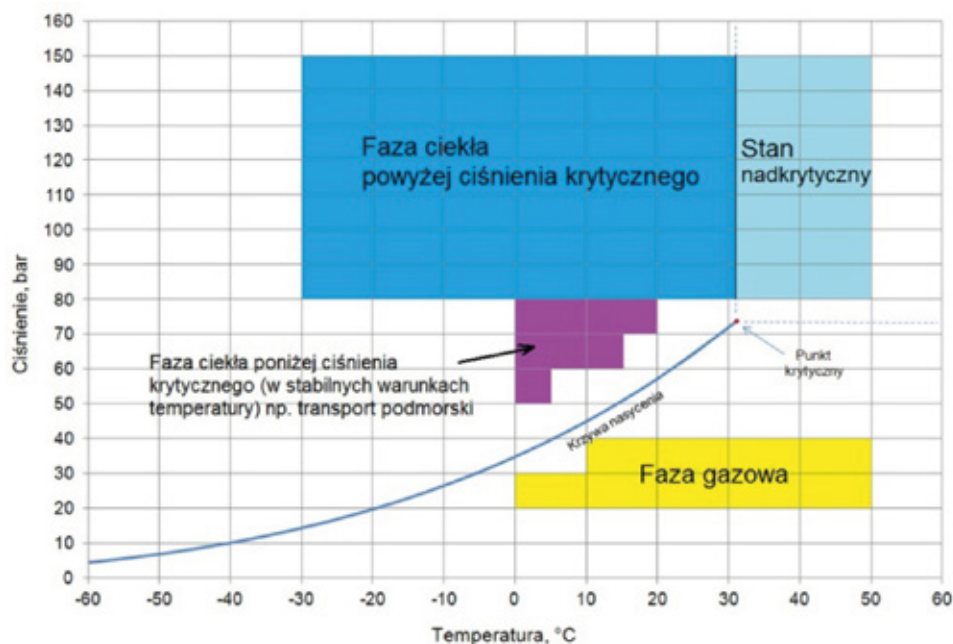
Jedną z dróg ograniczenia emisji dwutlenku węgla (CO₂), zwłaszcza w tych gałęziach przemysłu, które ze względu na wykorzystywane procesy technologiczne nie mają możliwości ograniczenia emisji CO₂, jest jego wychwytywanie, następnie transport do miejsca składowania i zatłoczenie do wytypowanych struktur geologicznych. Ogniwo łańcucha technologii wychwytywania i składowania CCS (Carbon Capture and Storage) jest transport rurociągowy, ponieważ przesyłanie dużych ilości wychwyconego CO₂ (powyżej 1 MtCO₂/rok) na znaczne odległości jest ekonomicznie uzasadnione jedynie z wykorzystaniem rurociągów do transportu CO₂ w fazie ciekłej. Należy zwrócić uwagę, że genezą rurociągowego transportu CO₂ w Stanach Zjednoczonych jest wykorzystanie go w technologii EOR (Enhanced Oil Recovery), czyli zwiększenia współczynnika wydobywania ropy naftowej. W gospodarce, w niektórych sektorach przemysłu, nie jest możliwe wyeliminowanie lub zredukowanie emisji dwutlenku węgla w inny sposób, niż przez jego wychwytywanie, następnie transport i geologiczne magazynowanie/składowanie. Transport CO₂ jako kluczowe ogniwo, odgrywa istotną rolę w systemach jego wychwytywania i składowania. Rurociągi jako naj-

bardziej ekonomiczne mają ogromne zalety w transporcie dużych ilości tego medium. Dwutlenek węgla może być transportowany rurociągami w fazie gazowej, w fazie ciekłej oraz w fazie nadkrytycznej (gęstej fazie gazowej). Istotne różnice we właściwościach CO₂ ze względu na fazę, w jakiej jest on transportowany, generują duże wyzwania w zakresie doboru odpowiednich metod pomiaru ilościowego i jakościowego strumienia dwutlenku węgla. W pracy przedstawiono główne metody pomiaru ilości i jakości strumienia masy i/lub objętości CO₂, wraz z ich porównaniem, oraz zwrócono uwagę na jego preferowane fazy skupienia, zalecane do transportu rurociągowego.

Właściwości dwutlenku węgla

Technologiczne aspekty transportu rurociągowego dwutlenku węgla są ściśle powiązane z jego właściwościami fizykochemicznymi. W fizycznych warunkach normalnych CO₂ jest bezwonny, bezbarwny, nietoksycznym gazem, cięższym od powietrza. Może on także występować w stanie ciekłym, stałym (o budowie krystalicznej), często wyróżniana jest również tzw. faza nadkrytyczna,

***Tomasz Włodek**, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu, e-mail: twlodek@agh.edu.pl; **Grzegorz Rosłonek**, ORLEN S.A., Biuro LNG, Dział Operacji LNG, e-mail: grzegorz.roslonek@pgnig.pl



Rys. 1. Wykres fazowy czystego dwutlenku węgla z naniesionymi zakresami dla transportu rurociągowego w różnych warunkach ciśnienia i temperatury

Fig. 1. Phase diagram of pure carbon dioxide with marked ranges for pipeline transport under different pressure and temperature conditions

w której CO₂ faktycznie jest w stanie gazowym, ale ze względu na jego parametry, czyli ciśnienie i temperaturę, wyższe od parametrów krytycznych, charakteryzuje się wysoką gęstością [12,17]. Faza w jakiej będzie transportowany zależy zatem od warunków ciśnienia i temperatury, co ilustruje diagram fazowy dla CO₂ przedstawiony na rys. 1. W transporcie rurociągowym najbardziej istotne są dwa obszary: fazy ciekłej w warunkach ciśnienia nadkrytycznego oraz fazy nadkrytycznej. Powyższe warunki wskazują, że optymalne ciśnienie przesyłu dwutlenku węgla w transporcie rurociągowym powinno się zawierać w zakresie powyżej 8 MPa [5,15,16].

Technicznie, dwutlenek węgla może być transportowany rurociągami, zarówno w fazie gazowej poniżej ciśnienia krytycznego, jak i w stanie nadkrytycznym. Jednak pod względem parametrów termodynamicznych zakres fazy gazowej poniżej ciśnienia krytycznego jest bardzo ograniczony dla transportu rurociągowego [1]. Pierwszym problemem jest ciśnienie robocze w rurociągu, które może osiągać maksymalnie około 3,5-4,0 MPa, co jest związane z położeniem krzywej skraplania. Przekroczenie krzywej skraplania prowadzi do powstania układu dwufazowego, a następnie jednolitej fazy ciekłej w rurociągu, co stanowi zagrożenie dla urządzeń i armatury zaprojektowanych do transportu fazy gazowej. Dodatkowo, nieoczyszczony i niedokładnie osuszony CO₂ może tworzyć hydraty. Kolejnym problemem przy transporcie CO₂ w fazie gazowej jest jego gęstość. Dwutlenek węgla jest ponad półtora razy cięższy od powietrza i ponad dwa i pół razy cięższy od typowego gazu ziemnego. Gęstość przesyłanego medium ma znaczący wpływ na spadki ciśnienia wzdłuż rurociągu, co ogranicza maksymalną odległość, na jaką może być przesłany dla założonych parametrów roboczych. Z tego względu transport CO₂ w fazie gazowej powinien być rozważany jedynie dla niewielkich ilości przesyłanych na krótkie odległości (maksymalnie 50 km) [1].

Transport CO₂ w stanie nadkrytycznym jest bardziej efektywny z termodynamicznego punktu widzenia, ale technicznie problematyczny, ze względu na konieczność utrzymania wysokiej temperatury (powyżej 31°C) [7], co jest energochłonne, ze względu

na konieczność utrzymywania stacji wymienników ciepła [6]. Wysoka temperatura krytyczna CO₂ sprawia, że trudno jest utrzymać stan nadkrytyczny na całej długości rurociągu, zwłaszcza w zmiennych warunkach klimatycznych [10]. Technicznie gęsty gazowy dwutlenek węgla w stanie nadkrytycznym, przy stopniowym wychłodzeniu w transporcie rurociągowym, po obniżeniu temperatury poniżej temperatury krytycznej, stosunkowo powoli i płynnie zwiększa swoją gęstość stając się cieczą. Proces zmiany gęstości zachodzi tym płynniej, im wyższe jest ciśnienie w rurociągu. Dlatego w wielkoskalowym transporcie rurociągowym nie należy rozpatrywać ciśnień roboczych niższych niż 8 MPa, a w przypadku stanu nadkrytycznego na wejściu do rurociągu ciśnienie powinno być wyższe niż 10 MPa.

Najlepszym rozwiązaniem jest transport CO₂ w fazie ciekłej, w warunkach powyżej ciśnienia krytycznego, w zakresie powyżej 8 MPa. CO₂ w fazie ciekłej ma większą gęstość niż w stanie nadkrytycznym i niewielką ściśliwość, co zmniejsza spadki ciśnienia. Problem stanowi większa lepkość, w porównaniu do innych faz oraz ryzyko powstania układu dwufazowego ciecz-gaz, w wyniku spadku ciśnienia. Aby uzyskać ciekły CO₂, konieczne jest sprężenie i schłodzenie gazu. Chłodzenie może być potrzebne także w klimatach z dużymi dobowymi wahaniami temperatury. Jak zaznaczono na rys. 1 możliwy jest również transport rurociągowy w fazie ciekłej, w warunkach ciśnień roboczych poniżej wcześniej wskazanej wartości granicznej 8 MPa. Przesył w fazie

Tabela 1 Parametry transportowanego dwutlenku węgla w zależności od jego fazy.

Table 1 Parameters of transported carbon dioxide depending on its phase.

	faza gazowa	ciecz poniżej ciśnienia krytycznego	ciecz powyżej ciśnienia krytycznego	faza gazowa powyżej punktu krytycznego (stan nadkrytyczny)	punkt krytyczny
ciśnienie, bar	30 – 40	50 – 80	80 – 150	80 – 150	73,8
temperatura, °C	10 – 50	0 – 20	< 31	> 31	31
gęstość, kg/m ³	70 – 100	800 – 900	700 – 1100	300 – 800	468
lepkość, µPas	~ 15	~ 70 – 80	~ 80 – 110	~ 25 – 60	~ 40

ciekłej, przy niższych ciśnieniach jest możliwy tylko i wyłącznie w stabilnych warunkach stałej i niskiej temperatury. Takie warunki spełnia transport rurociągowy podmorski, gdzie na dnie morza poniżej warstwy termokliny temperatura jest stała i wynosi w przybliżeniu ok. 4°C.

Transport ciekłego CO₂ wymaga dokładnego oczyszczenia i osuszenia gazu, aby uniknąć korozji rurociągu. Pomimo tych wyzwań, transport ciekłego CO₂ jest najbardziej korzystny technicznie, umożliwiając przesył na znaczne odległości, przy użyciu mniejszych średnic rurociągu. Doświadczenia w zakresie rurociągowego transportu dwutlenku węgla wskazują, że optymalny zakres ciśnień roboczych dla wielkoskalowego transportu zawiera się w przedziale od 8 do 15 MPa [8].

Wskazane powyżej metody transportu rurociągowego w zależności od fazy transportowanego medium znacząco różnią się między sobą w zakresie parametrów roboczych. Typowe zakresy parametrów transportowego dwutlenku węgla w zależności od sposobu transportu przedstawione zostały w tab. 1. Z uwagi na skomplikowany proces utrzymania CO₂ w oczekiwanej fazie skupienia i tym samym przeciwdziałania zmianom fazowym, zapewnienie efektywnych, czyli dokładnych i precyzyjnych metod pomiarowych przy transporcie rurociągowym jest również skomplikowanym wyzwaniem. Wymaga to często indywidualnego podejścia w doborze konkretnej metody pomiarowej w zależności od zakresu parametrów roboczych i wynikającego z nich sposobu transportu (ciecz, gaz, faza nadkrytyczna).

Parametry jakościowe dwutlenku węgla transportowanego systemami rurociągowymi

Kluczowym zagadnieniem dla rurociągowego transportu dwutlenku węgla oraz również dla aspektów związanych z pomiarami ilościowym i jakościowym strumienia przesyłanego CO₂ jest

Tabela 2 Zalecane zawartości poszczególnych składników w strumieniu dwutlenku węgla [2,9,10,11,16]

Table 2. Recommended contents of individual components in the carbon dioxide stream

Składnik	Jednostka	Wartość dopuszczalna
dwutlenek węgla (CO ₂)	%mol	> 95
woda (H ₂ O)	ppm _v	< 50-200 ¹⁾
wodór (H ₂)	%mol	< 0,75
azot (N ₂)	%mol	< 2,0
metan i inne gazy niekondensujące ²⁾ w strumieniu CO ₂	%mol	< 4
tlenek węgla (CO)	ppm _v	< 2000
tlen (O ₂)	ppm _v	< 100
siarkowodór (H ₂ S)	ppm _v	< 50
dwutlenek siarki (SO ₂)	ppm _v	< 50
dwutlenek azotu (NO ₂)	ppm _v	< 100
aminy	ppm _v	< 100
cząstki stałe £10mm	mg/m ³	£ 1,0

1) wartość docelowa zawartości wody w różnych dostępnych źródłach

2) m. in. H₂, N₂, Ar i inne węglowodory

jego skład. Zawartość poszczególnych składników w strumieniu wpływa na jego parametry fizykochemiczne. Skład strumienia dwutlenku węgla jest definiowany, przez zastosowaną technologię wychwyty oraz przez zastosowane metody usuwania nadmiaru składników, mających niekorzystny wpływ na warunki przesyłu CO₂ lub na materiał, z którego wykonany jest rurociąg. W tym drugim przypadku kluczowym zanieczyszczeniem jest woda, która występując nawet w niewielkich ilościach, może prowadzić do powstania nietrwałego, ale sprzyjającego powstawaniu korozji kwasu węglowego. Spośród pozostałych zanieczyszczeń, mających wpływ na parametry fizykochemiczne strumienia CO₂, kluczowe znaczenie ma przede wszystkim azot, którego zawartość w przypadku metody wychwyty Oxy-Fuel może wynosić nawet do kilku procent. Zwiększona zawartość azotu powoduje rozszerzenie zakresu ciśnień i temperatur, w których pojawić się może niekorzystny dla transportu rurociągowego układ dwufazowy, w warunkach poniżej ciśnienia krytycznego. Możliwość pojawienia się układu dwufazowego, w warunkach poniżej ciśnienia krytycznego, są kluczowym argumentem dla utrzymania zakresu ciśnień roboczych w rurociągu powyżej 8 MPa. Głównymi dokumentami, wskazującymi na maksymalne zawartości poszczególnych składników strumienia CO₂, są międzynarodowe dokumenty standaryzacyjne jak: normy ISO 27913:2016 (wprowadzona jako PN-ISO 27913:2024) oraz ISO 27921:2020, a także dokument DNVGL-RP-F104:2020 oraz inne pozycje literaturowe [2,9,10,11,16]. Na podstawie powyższych dokumentów można przedstawić zestawienie zalecanych zawartości poszczególnych składników dla transportowanego dwutlenku węgla (tab. 2).

Metody pomiaru ilościowego dwutlenku węgla transportowanego systemami rurociągowymi

Zawsze w przypadku transportu czy magazynowania/składowania jakichkolwiek gazów, niekiedy konieczne paliw gazowych, zachodzi potrzeba dokonania ich pomiaru. Operacji tej należy dokonać zawsze tam, gdzie zachodzi zmiana właściciela medium i tym samym rozliczenie, jak również w celach typowo technologicznych i ochrony środowiska, np. szacowanie emisji.

W przeciwieństwie do typowych paliw gazowych, które zwykle rozliczane są w jednostkach energii, dwutlenek węgla nie jest paliwem i jego transport do miejsc składowania wiąże się z ochroną środowiska. Dla dwutlenku węgla istotna jest jego ilość, która została najpierw wychwycona i następnie składowana, dlatego ostateczne rozliczenia należy przeprowadzać w jednostkach masy, które są niezależne od warunków transportu i składowania.

W przypadku dwutlenku węgla istotne jest jednak, że może on być transportowany w postaci ciekłej, gazowej lub stanie nadkrytycznym (pkt. 2) i odpowiednio do występującej „formy skupienia” CO₂ należy odpowiednio dobrać metodę pomiaru. Niestety, dwutlenek węgla wykazuje łatwość do szybkiego przejścia z jednej formy w drugą, w szczególności jeżeli jego transport odbywa się w warunkach termodynamicznych granicznych dla poszczególnych form (rys. 1). Dotyczy to także problemu spadku ciśnienia na urządzeniach pomiarowych – przepływomierzach. Skrajnym problemem może być nawet przejście w stan stały, który ewidentnie musi być uniknięty przy transporcie i składowaniu CO₂.

Stosunkowo prosty wydaje się pomiar ilości dwutlenku węgla transportowanego w postaci ciekłej za pomocą cystern. W takim przypadku dokonuje się bezpośredniego pomiaru jego masy poprzez zważenie na specjalnych wagach pomostowych cysterny załadowanej i po wyładunku. Różnica mas bezpośrednio wskazuje na rozliczaną masę danej partii rozliczanego medium. Taka metoda pomiaru jest prosta i dokładna. W przypadku LNG metoda wagową można osiągnąć dokładności rzędu 0,1% [13]. W przy-

padku CO₂ dokładności pomiarowe statyczną metodą wagową będą nie gorsze z uwagi na znacznie wyższą masę dwutlenku węgla w porównaniu z metanem i analogicznie wyższe gęstości dla pierwszego gazu.

Analogicznie będzie wyglądać problem pomiaru ilości CO₂ w przypadku, gdy elementem transportowym będzie statek transportujący dwutlenek węgla do miejsca składowania lub w przypadku operacji przeładunkowych ze statku na statek, tzn. operacji STS (Ship-to-Ship). W takich przypadkach również istnieją algorytmy rozliczeniowe zaczerpnięte z rozliczania paliw gazowych transportowanych gazowcami, np. [4].

W przypadku konieczności dokonywania pomiarów na rurociągach transportowych, co jest tematem niniejszego artykułu, pomiar będzie dotyczył strumienia przepływającego CO₂ i będzie dotyczył albo strumienia masy albo strumienia objętości. Jeżeli pomiar będzie dokonywany dla strumienia objętości to konieczne będzie jeszcze przeliczenie na masę i dlatego wymagane będzie zastosowania odpowiednich algorytmów przeliczeniowych. Algorytmy te będą z kolei związane z koniecznością znajomości gęstości i/lub współczynnika ściśliwości w danych warunkach transportu. Dla pomiarów CO₂ w fazie gazowej, która jest podstawową fazą w przypadku substancji gazowych, wydają się tutaj możliwe do zastosowania układy pomiarowe oparte na tradycyjnych urządzeniach pomiarowych:

- przepływomierzach zwężkowych – pomiar strumienia masy lub objętości,
- przepływomierzach turbinowych – pomiar strumienia objętości
- przepływomierze rotorowe – pomiar strumienia objętości
- przepływomierzach ultradźwiękowych – pomiar strumienia objętości
- przepływomierzach typu Coriolis – pomiar strumienia masy.
- przepływomierzach typu Coriolis – pomiar strumienia masy.

Wszystkie rodzaje przepływomierzy wymienione powyżej są powszechnie stosowane w pomiarach i do rozliczeń paliw gazowych typu gaz ziemny. Wady i zalety poszczególnych przepływomierzy, w odniesieniu do gazów ziemnych, a także obszary ich rekomendacji i wykluczeń były przedmiotem licznych publikacji i wystąpień konferencyjnych, dlatego nie będą szczegółowo omawiane w niniejszym artykule. Zastosowania tych przepływomierzy, w odniesieniu do pomiarów strumieni CO₂, są jednak na dzień dzisiejszy nowym obszarem zainteresowań i nie do końca jeszcze rozpoznany. Wspomniane wcześniej różnice we właściwościach fizyko-chemicznych dwutlenku węgla i gazu ziemnego powodują, że ewentualne rekomendacje dla danego urządzenia pomiarowego wymagają innego podejścia niż dla gazów ziemnych. Wybrane aspekty, z ich wadami i zaletami, podano poniżej.

1. Teoretycznie wszystkie wymienione powyżej przepływomierze mogą być zastosowane do pomiaru CO₂ we wszystkich możliwych stanach skupienia (gazowy, ciekły, nadkrytyczny). Z wyjątkiem przepływomierzy typu Coriolis to dla każdego innego z wymienionych powyżej przepływomierzy algorytmy obliczeniowe strumienia przepływu wymagają jednak utrzymania danego stanu skupienia. To z kolei narzuca zapewnienie kłopotliwego i kosztownego utrzymania określonych warunków termodynamicznych związanych z przepływem CO₂.
2. Rozliczenia dwutlenku węgla w jego transporcie do miejsc składowania będą wymagały rozliczeń w jednostkach masy. Takie wymaganie z kolei będzie preferowało przepływomierze masowe – Coriolis lub ewentualnie kryza. Kryzy, czy jakiegokolwiek zwężki wymagają długich odcinków dolotowych w celu ustabilizowania strumienia poprzez stabilizację profilu prędkości mierzzonego gazu. Poza tym, gazomierze zwężkowe charakteryzują się małą zakresowością a to powoduje konieczność stosowania skomplikowanych układów do pomiarów ciśnień (i/lub różnicy ciśnień), oraz wielowariantowego algorytmu do

przeliczania strumienia przepływu, tzn. różne parametry równania w zależności od warunków termodynamicznych przepływającego medium. Stosując typowe przepływomierze objętościowe (turbinowe, rotorowe, ultradźwiękowe) należy liczyć się z koniecznością znajomości gęstości lub współczynnika ściśliwości w warunkach roboczych. W praktyce oznaczałoby to, że układ pomiarowy powinien być wyposażony w dodatkowy kosztowny procesowy gęstościomierz on-line lub przeliczniki przepływu powinny mieć zaimplementowany uznany algorytm do obliczania współczynnika ściśliwości CO₂. Takie dedykowane algorytmy zdaniem autorów niniejszego artykułu nie istnieją i należałoby stosować inne, nie przeznaczone do CO₂, które mają najmniej ograniczeń w zastosowaniu do dwutlenku węgla, np. GERG-2008 [16] przeznaczony z założenia do stosowania dla gazów ziemnych. Znajomość współczynnika ściśliwości pozwoliłaby na przeliczenie objętości danej partii CO₂ z warunków roboczych na warunki normalne, przy założeniu, że w warunkach normalnych wartość gęstości CO₂ jest łatwiej osiągalna niż w warunkach roboczych. W jednym i drugim przypadku błąd pomiaru będzie jednak znaczny.

3. Niebezpieczeństwo wystąpienia kilku faz (układ wielofazowy) w jednym czasie lub w sposób zmienny w czasie. Z układami wielofazowymi bezproblemowo radzą sobie jedynie przepływomierze typu Coriolis lub w niektórych przypadkach przepływomierze ultradźwiękowe. Zmiana fazy z gazowej na ciekłą, w szczególności dla dwutlenku węgla, wiąże się z dużą zmianą gęstości i dlatego w przypadku przepływomierzy ultradźwiękowych w układach pomiarowych należałoby stosować kosztowne rozwiązanie dublowania przepływomierzy w zależności od rodzaju fazy medium mierzonego, lub akceptować znaczny spadek dokładności pomiaru przy zastosowaniu przepływomierza przeznaczonego dla innej fazy skupienia medium mierzonego.
4. Utrzymanie spójności pomiarowej dla przyszłych układów pomiarowych dla dwutlenku węgla transportowanego systemami rurociągów na dzień dzisiejszy jest nierozwiązane. Ponieważ transport CO₂ do miejsc składowania będzie się wiązał z opłatami, dlatego układy pomiarowe będą musiały być pod specjalnym nadzorem. Wiąże się to z okresowym wzorcowaniem głównych przepływomierzy w akredytowanych laboratoriach wzorcujących, w których w przypadku rutynowych pomiarów CO₂ medium stosowane do okresowych wzorcowań powinno być również CO₂. Takich komercyjnych, doświadczonych i powszechnie uznanych ośrodków metrologicznych na dzień dzisiejszy jeszcze nie ma, ale są doniesienia, że zaczynają się tworzyć [1]. W ten sposób można założyć, że w najbliższej przyszłości problem zachowania spójności pomiarowej dla pomiarów strumieni masy i/lub objętości dwutlenku węgla będzie rozwiązany. Na dzień dzisiejszy odmiennie mogą być traktowane przepływomierze typu Coriolis, które można wzorcować z użyciem wody [12]. W przypadku kryz pomiarowych laboratoria takie nie są niezbędne ponieważ kryzy wzorcuje się geometrycznie.

Podane powyżej trudności techniczne związane z zastosowaniem konkretnych typów przepływomierzy dla pomiarów przepływu CO₂ w transporcie rurociągowym nakładają najmniej ograniczeń dla przepływomierzy masowych typu Coriolis. Faktycznie, współczesne trendy metrologiczne wyraźnie wskazują na ten typ metody pomiarowej z zastosowaniem Coriolisów. Przepływomierze te również mają swoje ograniczenia, takie jak:

- ograniczona możliwość ich zastosowania dla bardzo dużych średnic rurociągów – maksymalny typoszereg dla przepływomierzy Coriolisa to 16", czyli trochę ponad 400 mm; w przypadku większych średnic zachodzi potrzeba stosowania kolektorów pomiarowych i strumieni zwielokrotnionych,

- mniejsze maksymalne strumienie pomiarowe niż w przypadku przepływomierzy ultradźwiękowych czy turbinowych, dlatego z tego powodu również może zachodzić potrzeba stosowania kolektorów pomiarowych i strumieni wielokrotnionych,
- występowanie względnie dużych spadków ciśnienia na elemencie pomiarowym, ale w praktyce należy się spodziewać względnie dużych ciśnień rurociągowych (kilka MPa) dla CO₂ i dlatego spadki ciśnienia, choć tym większe im wyższy strumień przepływu, to jednak względnie niewielkie w porównaniu do ciśnień rurociągowych.

Z szeroko pojętym pojęciem pomiaru dwutlenku węgla wiąże się też pojęcie dokładności i niepewności tego pomiaru. Chociaż uznane metody szacowania dokładności i niepewności są od wielu lat ustalone, to należy jednak zaznaczyć, że na dzień dzisiejszy nie ma jednoznacznych wymagań prawnych, które określałyby w sposób ilościowy (liczbowy) jakie są faktycznie te wymagania (oczekiwania) dla pomiarów CO₂. Na dzień dzisiejszy należy się tutaj bardziej kierować rodzajem transportu – cysternami czy rurociągami – lub rodzajem zastosowanego układu pomiarowego i jego możliwościami metrologicznymi.

Problematyka dokładności i niepewności pomiarów transportowanego i/lub składowanego dwutlenku węgla nie jest przedmiotem niniejszego artykułu. Należy jednak zaznaczyć, że problematyka ta będzie bardziej szczegółowo omówiona w Załącznikach do przygotowywanego standardu Izby Gospodarczej Gazownictwa ST-IGG-4601 [11].

Metody pomiaru jakości dwutlenku węgla

Celem analizy jakościowej w przypadku dwutlenku węgla będzie ocena pod względem możliwości jego transportu rurociągowego, w tym bezpieczeństwa transportu, oraz możliwości następczej sekwestracji CO₂. W oparciu o skład jakościowo-ilościowy będą też wyliczane istotne z punktu widzenia transportu i sekwestracji parametry fizykochemiczne, takie jak gęstość CO₂ czy jego współczynniki ściślności, w określonych warunkach. Dwutlenek węgla transportowany do miejsc składowania będzie stanowił mieszaninę w postaci matrycy CO₂ i składników zanieczyszczających, których stężenia nie powinny przekraczać podanych w tab. 2. Każda partia CO₂ będzie musiała być poddawana ocenie na dopuszczalną zawartość wszystkich składników wymienionych w tab. 2. Analityka jakości dwutlenku węgla, tam gdzie to będzie możliwe, powinna być przeprowadzana metodami procesowymi. W wielu przypadkach nie będzie jednak możliwe zastosowanie procesowej metody oceny jakości i ilości CO₂, choćby z uwagi na fakt, że poziom zanieczyszczeń będzie zbyt niski jak na warunki procesowe. W tab. 3 przedstawione proponowane zestawienie metod oznaczania z odniesieniem do norm referencyjnych dla wszystkich zalecanych do analizy składników.

Problematyka związana z transportem i składowaniem dwutlenku węgla jest jeszcze wciąż obszarem niszowym, zarówno w Polsce jak i globalnie. W związku z tym, na dzień dzisiejszy niestety nie ma dedykowanych norm analitycznych do wykonania oznaczeń wszystkich składników stanowiących możliwe zanieczyszczenia CO₂. Z tego powodu część metod analitycznych należy zaadaptować z tych, które z założenia opracowano do oznaczeń innych mieszanin gazowych. W pierwszej kolejności są to metody dotyczące oznaczeń gazów ziemnych.

Zestawienie metod podane w tab. 3 na dzień dzisiejszy należy traktować jako wynikające z najlepszych praktyk analitycznych. Z czasem zestaw ten będzie najprawdopodobniej ulegał modyfikacjom. Przede wszystkim w najbliższej przyszłości należałoby się spodziewać opracowywanych sukcesywnie norm

Tabela 3. metody oznaczeń poszczególnych składników dla CO₂ transportowanego systemami rurociągów do miejsc składowania.

Table 3. Methods for determining individual components for CO₂ transported by pipeline systems to storage sites.

Parametr	Metoda oznaczania	Uwagi
dwutlenek węgla (CO ₂)	chromatografia gazowa	procesowa lub laboratoryjna wg PN-EN ISO 6974-4 ^{a)}
woda (H ₂ O)	wagowa IR ¹⁾	laboratoryjna wg PN-EN ISO 11541 ^{a)} procesowa lub laboratoryjna (brak referencyjnej normy analitycznej)
wodór (H ₂)	chromatografia gazowa IR ¹⁾	procesowa lub laboratoryjna wg PN-EN ISO 6974-4 ^{a)} procesowa lub laboratoryjna (brak referencyjnej normy analitycznej)
azot (N ₂)	chromatografia gazowa IR ¹⁾	procesowa lub laboratoryjna wg PN-EN ISO 6974-4 ^{a)} procesowa lub laboratoryjna (brak referencyjnej normy analitycznej)
metan (CH ₄) i inne węglowodory (C ₁ ,...)	chromatografia gazowa	procesowa lub laboratoryjna wg PN-EN ISO 6974-4 ^{a)}
tlenek węgla (CO)	chromatografia gazowa IR ¹⁾	procesowa lub laboratoryjna wg PN-EN ISO 6974-4 ^{a)} procesowa lub laboratoryjna wg PN-ISO 10396, PN-EN 15058
tlen (O ₂)	paramagnetyczna elektrochemiczna	procesowa lub laboratoryjna wg PN-EN 14789 procesowa lub laboratoryjna wg PN-ISO 10396 ^{b)} procesowa lub laboratoryjna wg PN-ISO 10396 ^{b)}
siarkowodór (H ₂ S)	chromatografia gazowa	procesowa lub laboratoryjna wg PN-EN ISO 19739 ^{a)}
dwutlenek siarki (SO ₂ /SOx)	chromatografia gazowa IR ¹⁾ toronowa	procesowa lub laboratoryjna wg PN-EN ISO 19739 ^{a)} procesowa lub laboratoryjna wg PN-ISO 10396 ^{b)} procesowa lub laboratoryjna wg PN-EN 14791
dwutlenek azotu (NO ₂ /NOx)	chemiluminescencyjna IR ¹⁾	procesowa lub laboratoryjna wg PN-EN 14792 procesowa lub laboratoryjna wg PN-ISO 10396 ^{b)}
aminy	chromatografia gazowa + sorpcja	laboratoryjna wg ISO/TS 2610 ^{a)}
cząstki stałe	metoda wagowa (w warunkach izokinetycznych)	(brak referencyjnej normy analitycznej)

¹⁾ – *Infra Red (IR)*, metoda z wykorzystaniem promieniowania elektromagnetycznego w zakresie podczerwieni, czyli od 780 nm do 1 mm; w praktyce różni się podkategorie urządzeń pomiarowych IR: NIR (Near IR) urządzenia pomiarowe pracujące w zakresie bliskiej podczerwieni (od 780 nm do 2500 nm), FTIR (Fourier Transformation IR) urządzenia pomiarowe, w których sygnał pomiarowy podlega przetwarzaniu metodą Transformaty Fouriera w celu podwyższenia czułości i selektywności, NDIR (Non-Dispersv IR) niedispersyjna spektroskopia IR, TDLAS (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy) spektroskopia absorpcyjna z przestrajalnym laserem diodowym.

^{a)} – metoda alternatywna; gaz nośny – argon

^{b)} – metoda wycofana z kanonu Polskich Norm, ale nie zastąpiona inną

międzynarodowych (np. ISO, EN) lub norm krajowych, które określają w sposób jednoznaczny rekomendacje dotyczące metod i warunków wykonywania oznaczeń istotnych składników występujących w CO₂ wychwytywanym, transportowanym i składowanym w przeznaczonych do tego celu składowiskach. Istotne jest, aby wymagania te były spójne na każdym etapie łańcucha „przetwarzania” CO₂ (wychwyt, transport, składowanie właściwe). Należy dążyć, aby przede wszystkim opracowania normatywne dotyczyły metod procesowych – czyli tzw. analityki „on-line”.

Zestawienie metod podane w tab. 3 na dzień dzisiejszy należy traktować jako wynikające z najlepszych praktyk analitycznych.

Podsumowanie

Dearbonizacja gospodarki jest od co najmniej dwóch dekad globalnym trendem i na dzień dzisiejszy jest to już europejski i polski fakt. Ograniczanie emisji dwutlenku węgla jest pod każdym względem premiowane w Europie. Mimo wyraźnych zmian technologicznych, głównie w przemyśle chemicznym, które prowadzą do ograniczenia emisji CO₂, to niestety jest ona wciąż na tyle duża, że jedynie sekwestracja dwutlenku węgla może przynieść wyraźny efekt we względnie krótkim czasie. Cały łańcuch składowania CO₂ jest wieloetapowy i zaczyna się poprzez wychwyt, transport rurociągowy lub za pomocą cystern do bezpośrednio miejsc składowania lub do terminali morskich w celu dowiezienia CO₂ do miejsc jego składowania, oraz ostatnim ogniwem jest proces właściwego składowania.

Na dzień dzisiejszy transport dwutlenku węgla za pomocą cystern jest opanowany i nie stanowi technicznego wyzwania. Zdecydowanie bardziej efektywny jest jednak transport rurociągowy. Do tego konieczna będzie odpowiednia infrastruktura liniowa dla CO₂, która musi być wytworzona. System rurociągowy do transportu dwutlenku węgla będzie się odróżniał od znanego w branży gazowniczej systemu do przesyłu gazu ziemnego. Różnice te wynikają nie tylko z uwagi na fakt, że CO₂ nie jest paliwem (nie jest gazem palnym), ale przede wszystkim z uwagi na fakt, że masa cząsteczkowa (tym samym gęstości) CO₂ jest znacznie większa niż metanu, co pociągnie za sobą różnice konstrukcyjne pomiędzy systemami rurociągowymi. Dwutlenek węgla łatwo zmienia swój stan skupienia – ciekły, gazowy, faza nadkrytyczna), co również musi mieć swoje odzwierciedlenie w konstrukcji rurociągów transportowych, ponieważ transport będzie miał miejsce w praktyce dla każdej z wymienionych faz. Oczywiście bezwzględnie należy unikać wystąpienia takich warunków gdzie CO₂ się zestala. Zjawisko zestalenia będzie bezwzględnie prowadzić do uszkodzania infrastruktury transportowej.

Operacje związane z transportem i składowaniem CO₂ będą w najbliższej przyszłości także wymagały nowego podejścia pod względem rozliczeniowym. Przejście z jednego ogniwa w łańcuchu dostaw do drugiego będzie się wiązało z koniecznością wykonania pomiarów rozliczeniowych. Ponieważ dwutlenek węgla nie jest paliwem i nie będzie rozliczany tak jak gazy ziemne w jednostkach energii tylko w jednostkach masy, dlatego pozornie system rozliczeniowy może być prostszy i oparty głównie na przepływomierzach masowych – w szczególności przepływomierzach Coriolisa.

Wymagania jakościowe, szczególnie dla właściwego procesu składowania CO₂ spowodują, że nie uniknie się konieczności dokonywania kontroli jakości dwutlenku węgla przeznaczonego do składowania. Pod tym względem rozwój uznanych, zwalidowanych i przede wszystkim znormalizowanych metod analitycznych jest jeszcze obszarem rozwojowym. W niniejszym artykule

zaproponowano pod tym względem „pakiet startowy” dla metod analitycznych dotyczących kontroli zanieczyszczeń w transportowanym strumieniu CO₂ przeznaczonym do składowania. Zwrócono uwagę aby na każdym etapie – głównie transport i zatłaczanie do miejsc składowania – wymagania jakościowe były spójne. Pod tym względem zaproponowano również nowe analityczne wymagania jakościowo-ilościowe.

LITERATURA:

- [1] Collie G.J., Nazen M., Jahanbakhsh A., Lin C-W., Maroto-Valer M.M.2016. „Review of Flowmeters for Carbon Dioxide Transport in CCS Applications”, *Greenhouse Gases. Sciences and Technology*, .
- [2] DNVGL-RP-F104 Design and operation of carbon dioxide pipelines. Edycja 2021.
- [3] Kurtz O., Wagner W.2012. „The GERG-2008 wide range equation of state for natural gases and other mixtures. An expansion of GERG-2004”, *J.Chem. and Eng.* 57(11), pp. 3032-3091.
- [4] LNG Custody Transfer Handbook, GIIGNL, Ed. 6th, 2021.
- [5] Lu H, Ma X, Huang K, Fu L, Azimi M,2020. “Carbon dioxide transport via pipelines: A systematic review,” *Journal of Cleaner Production* 266 (2020) 121994.
- [6] McCoy S. T. 2008.: The Economics of CO₂ Transport by Pipeline and Storage in Saline Aquifers and Oil Reservoirs, PhD Thesis, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA.
- [7] Nagy S., Olajossy A. 2010. "Transport rurociągowy dwutlenku węgla oraz układu azot-dwutlenek węgla". *Rynek Energii* (4): 63-67.
- [8] Nagy S., Włodek T. 2024: „Zagadnienia transportu CO₂ w kontekście realizacji projektów CCS w Polsce”. *Przegląd Gazowniczy* 06/2024.
- [9] Norma ISO 27913:2016 Carbon dioxide capture, transportation and geological storage — Pipeline transportation systems.
- [10] Norma ISO 27921:2020 Carbon dioxide capture, transportation, and geological storage — Cross Cutting Issues — CO₂ stream composition.
- [11] Projekt Standardu Izby Gospodarczej Gazownictwa prST-IGG-4601:2024 (w przygotowaniu).
- [12] Rosłonek G.2024. „Cztery dekady rozwoju i zastosowań przepływomierzy coriolisa jako urządzeń pomiarowych w gazownictwie. Możliwości zastosowania przepływomierzy masowych Coriolisa do pomiarów LNG”, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, Nr 1(98);: 2-8.
- [13] Rosłonek G., Bogucki A., Urbanowicz A., Kowalczyk S.2019. „Możliwości zastosowania przepływomierzy masowych typu Coriolisa do pomiarów rozliczeniowych w obszarze LNG małej skali oraz innych cieczy kriogenicznych”, *Nafta-Gaz*, (10): 633-639.
- [14] Rybicki C., Łaciak M.2008.”Transport rurociągowy CO₂.” *Rurociągi* nr 4/54/2008.
- [15] Vandeginste V., Piessens K.2008.: “Pipeline design for a least-cost router application for CO₂ transport in the CO₂ sequestration cycle. International “*Journal of Greenhouse gas Control* 2 :571 – 581 .
- [16] Vitali, M.; Corvaro, F.; Marchetti, B.; Terenzi, A.2022.” Thermodynamic challenges for CO₂ pipelines design: A critical review on the effects of impurities, water content, and low temperature. *Int. J. Greenh.*”. *Gas Control* 114, 103605.
- [17] Włodek T. 2012.”Wybrane aspekty techniczne rurociągowego transportu dwutlenku węgla — Selected aspects of carbon dioxide pipeline transportation”, *AGH Drilling, Oil, Gas*, (29) 1 :323–335.
- [18] Zhang Z.X., Wang G.X., Massarotto P., Rudolph V. 2006.” Optimization of Pipeline Transport for CO₂ Sequestration”. *Elsevier Energy Conversion and Management* 47.