

BioLNG – wyzwania pomiarowe w procesie produkcji i układach rozliczeniowych

BioLNG – measurement challenges in production and billing systems

Wojciech Kurek, Przemysław Kubaszewski^{*)}

Słowa kluczowe: TDLAS, LNG, bioLNG, MID measurement instrument directive, Spektroskopia Ramana

Streszczenie

BioLNG, jeśli chodzi o właściwości, jest niemalże tym samym medium co LNG. Różnice wynikają ze źródła pochodzenia obu. W naszym kraju produkcja LNG, w porównaniu do krajów takich jak Stany Zjednoczone, Katar czy Zjednoczone Emiraty Arabskie jest minimalna. Jednak okazuje się, że w przypadku bioLNG w naszych krajowych zasobach drzemie potencjał, który może być wykorzystany dla produkcji paliwa o ujemnym śladzie węglowym.

W artykule przedstawiono dwie kwestie w zakresie produkcji bioLNG: w jaki sposób można przeprowadzić załadunek bioLNG na cysterny kriogeniczne, z jednoczesnym zapewnieniem procedur związanych z prawną kontrolą metrologiczną, a także jak przeprowadzić kontrolę procesu skraplania biometanu, w celu zabezpieczenia instalacji technologicznych, przy wykorzystaniu technologii TDLAS.

Keywords: TDLAS, LNG, bioLNG, MID measurement instrument directive, Raman Spectroscopy

Abstract

BioLNG in terms of properties is almost the same medium as LNG. The differences are due to the source of both. In our country, LNG production is minimal compared to countries such as the United States, Qatar or the United Arab Emirates. However, it turns out that in the case of bioLNG, there is potential in our domestic resources that can be exploited for the production of fuel with a negative carbon footprint.

The following article will discuss 2 issues in bioLNG production: how to do loading of bioLNG onto cryogenic tankers with ensuring procedures related to legal metrological control, and how to control the liquefaction process of biomethane to secure process facilities using TDLAS technology.

Największym magazynem LNG w kraju jest terminal Gaz System S.A. w Świnoujściu, skąd regazyfikowany gaz trafia bezpośrednio do systemu gazowego oraz skąd odbywa się dystrybucja autocysternami. Terminal ma trzy stanowiska załadunku o przepustowości ok. 40 cystern na dobę, co przy średnim załadunku 20 ton (ok. 40m³), pozwala na wysyłkę 80 ton dziennie. Skroplony gaz trafia głównie do izolowanych sieci gazowych, wyposażonych w magazyn LNG i instalację regazyfikacji. Skroplony metan w postaci kriogenicznej (ok. -161 °C przy ciśnieniu atmosferycznym) zajmuje objętość ok. 600 razy mniejszą niż w stanie gazowym, zatem jedna autocysterna o pojemności 30 m³ odpowiada ok. 18 000 Nm³ gazu. Jednakże im większy dystans pomiędzy magazynem a docelową siecią, tym koszty transportu, a tym samym gazu, wyższe. Budowa lokalnych stacji skraplania gazu ziemnego z systemu gazowego, w celu bliskiej dystrybucji, z ekonomicznego punktu widzenia jest nieopłacalna.

Sytuacja jednak zmienia się zasadniczo, w przypadku gdy metan jest produkowany lokalnie, jak ma to miejsce w biogazowniach. Obecnie biogaz wykorzystywany jest bezpośrednio do produkcji energii elektrycznej bezpośrednio w biogazowni. Wraz z problemami z dostępnością gazu ziemnego, spowodowanymi wstrzymaniem dostaw z Rosji, racjonalność i opłacalność skraplania biogazu w biogazowniach rośnie. Wpływa to bezpośrednio na zwiększenie dostępnego wolumenu gazu ziemnego na rynku energii. Biogazownie lokalizowane są zwykle na terenach rolniczych, z dużą dostępnością

materiału do produkcji metanu. Infrastruktura krajowego systemu gazowego w tych rejonach jest ograniczona, zatem zasilanie stacji regazyfikacji z bliskiej odległości, poprzez lokalny transport bioLNG, zdaje się być pożądane z punktu widzenia bezpieczeństwa i kosztów dostaw. Oprócz stacji regazyfikacji, zasilającej wydzielone sieci gazownicze, rozwiązanie transportu, składowania i późniejszej regazyfikacji daje możliwość zasilania przedsiębiorstw nie mających dostępu do krajowego systemu gazowego lub chcących zabezpie-



Rys. 1 Urządzenia E+H (Promass Q) na instalacji bioLNG
Fig. 1 E+H equipment (Promass Q) on a bioLNG plant

^{*)} Wojciech Kurek (wojciech.kurek@endress.com), Przemysław Kubaszewski (przemyslaw.kubaszewski@endress.com), Endress+Hauser Polska, Wołowska 11 51-116 Wrocław

czyć się o rezerwowe źródło zasilania. Kolejnymi odbiorcami będą, coraz liczniej powstające stacje paliw z instalacjami do tankowania ciężarówkek, zarówno gazem w postaci LNG jak i CNG.

Biogaz pochodzenia rolniczego nie nadaje się do bezpośredniego skroplenia, z uwagi na niższą zawartość metanu niż w gazie ziemnym oraz zawartość związków niepożądanych, takich jak dwutlenek węgla, azot czy para wodna. Z tego powodu biogaz poddawany jest procesowi uzdatniania, który na podstawie kontroli fizykochemicznej parametrów gazu pozwala zakwalifikować partię do skraplania i sprzedaży, bądź zawrócić do ponownej obróbki.

W przypadku instalacji skraplania biogazu do parametrów bioLNG, kluczowy jest monitoring trzech składników:

- dwutlenek węgla CO₂,
- wilgoć – punkt rosy wody,
- siarkowodór H₂S

Oba związki (CO₂ i H₂S) w momencie przekroczeń wartości dopuszczalnych stanowią zagrożenie dla instalacji skraplającej, a w obecności pary wodnej problem staje się jeszcze większy. W jaki sposób monitorować te parametry? Jednym z rozwiązań może być zastosowanie urządzeń, opartych na przestrajalnym laserze diodowym (TDLAS).

Jest to optyczna metoda pomiaru absorpcji, czyli stopnia pochłonięcia światła przez badany ośrodek.

$$A = \alpha \cdot c \cdot l$$

α – współczynnik absorpcji,

c – stężenie,

l – długość drogi optycznej.



Rys. 1 Analizatory H₂S, CO₂ i Punktu Rosy Wody na instalacji skraplającej bioLNG

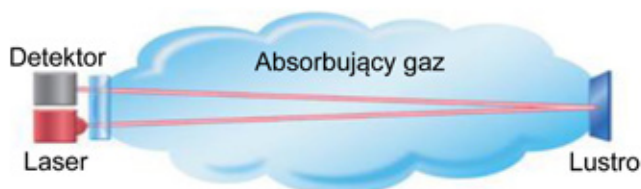
Fig. 1 H₂S, CO₂ and Water Dew Point analyzers on the bioLNG liquification plant

Poziom absorpcji określa prawo Lamberta-Beera, które mówi, że absorpcja promieniowania przez daną substancję jest wprost proporcjonalna do stężenia substancji c , długości drogi optycznej l oraz współczynnika absorpcji α , który jest charakterystyczny i stały dla tej danej substancji.

Znając długość drogi optycznej l

(czyli odległość od źródła światła do detektora) oraz współczynnika absorpcji α danej substancji, łatwo możemy obliczyć stężenie substancji c , wykonując pomiar absorpcji, czyli ilości światła pochłoniętego przez analizowaną próbkę.

Takie zjawiska wykorzystywane są również w przedstawionym na rys.2 zestawie urządzeń Endress+Hauser wykorzystujących technologię TDLAS.

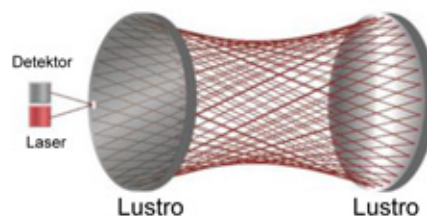


Rys. 3 Schemat działania urządzenia wykorzystującego technologię TDLAS

Fig. 3 Operational scheme of the device using TDLAS technology

Czasami analit, czyli związek który chcemy oznaczyć, bardzo słabo absorbuje promieniowanie lub występuje w próbce w bardzo małym stężeniu. Zmiana natężenia promieniowania może być zbyt mała, aby detektor mógł ją wychwycić. Jak sobie z tym poradzić? Jedynym parametrem, który możemy zmienić i na który mamy wpływ w równaniu Lamberta-Beera to długość drogi optycznej.

Realizuje się to poprzez zastosowanie celek pomiarowych wieloprześciowych zamiast cel dwuprześciowych.



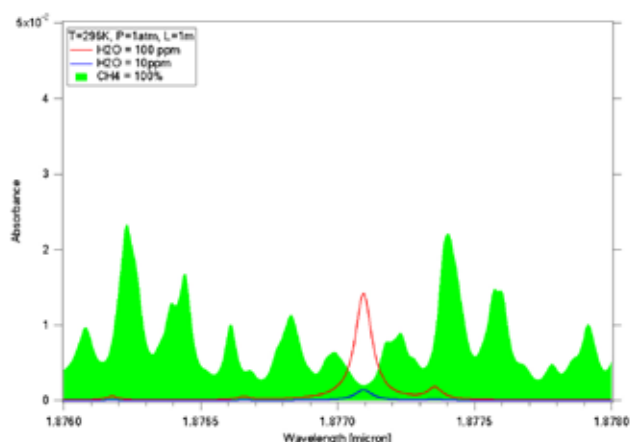
Rys. 4 Schemat celi wieloodbiciowa w analizatorze Endress+Hauser

Fig. 4 Schematic of the multi-reflector mirror in the Endress+Hauser analyzer

W celkach dwuprześciowych promień lasera przechodzi przez próbkę do lustra po przeciwnej stronie celki i wraca do detektora, gdzie jest przetwarzany. W celkach wieloprześciowych promień lasera przechodzi przez próbkę wielokrotnie, odbijając się od układu dwóch lusterek, by na końcu trafić do detektora.

Dzięki takiej konstrukcji celki możemy wydłużyć drogę optyczną do 28 metrów. Wydłużenie drogi optycznej pozwala nam oznaczyć związki w analizowanym strumieniu na bardzo niskich poziomach. Drugim aspektem, kluczowym dla pomiarów w bardzo niskich zakresach, jest możliwość wystąpienia interferencji, mogących całkowicie zaburzyć pomiar. Wtedy wydłużenie drogi optycznej może nam nic nie dać, ponieważ tło przysłania nam cały mierzony przez urządzenie zakres.

Poniżej przykład dla pomiaru wilgoci w metanie. Przy zawartości H₂O na poziomie 100 ppm nie występują komplikacje pomiarowe, ponieważ pik od wilgoci jest widoczny i mierzalny. W przypadku zawartości H₂O na poziomie 10 ppm tło przysłania nam właściwy pomiar.



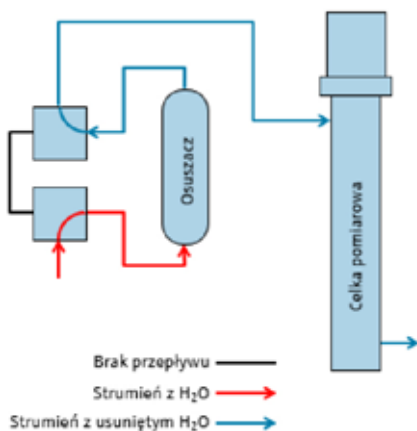
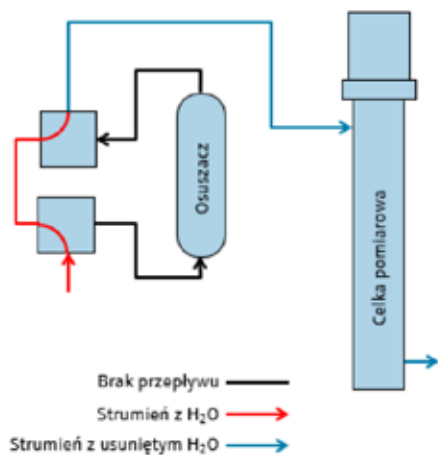
Rys. 5 Uzyskiwane widmo dla pomiaru zawartości wody w próbce

Fig. 5 Result of spectrum for sample water content measurement

Aby zminimalizować ten efekt w analizatorach Endress+Hauser zastosowana jest unikatowa metoda spektroskopii różnicowej.

Idea jest prosta i przedstawiona na schemacie. W układzie analizatora mamy dwa dodatkowe elektrozawory i skrubler (pomiar H₂S sub ppm) lub osuszacz (pomiar H₂O sub ppm), czyli element usuwający mierzony składnik z próbki. W ten sposób możemy skierować strumień przez osuszacz i tym samym usuwać wodę ze strumienia lub bezpośrednio kierować wilgotny strumień na celkę pomiarową. W jakim celu chcemy usunąć tę wodę, skoro chcemy ją oznaczyć?

Robimy to w celu uzyskania widma tła, które jest odejmowane od widma próbki mierzonej (wilgotnej). Dzięki temu otrzymujemy

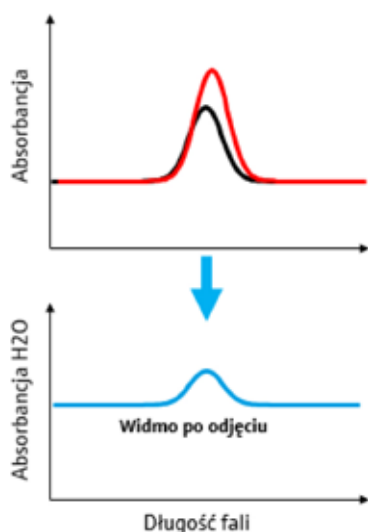


Rys. 6 (na lewo) Schemat przejścia próbki bez osuszacza do kolumny pomiarowej

Fig. 6 (on the left) Schematic of the sample path without dehumidifier to the measuring column

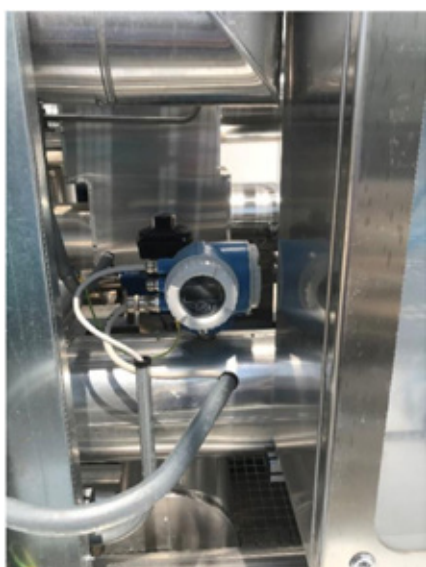
Rys. 7 (na prawo) Schemat przejścia próbki z osuszaczem do kolumny pomiarowej

Fig. 7 (on the right) Schematic of the sample path with dehumidifier to the measuring column



Rys. 8 – metoda uzyskiwania niskich stężeń H₂O z pomocą spektroskopii różnicowej

Fig. 8 – method of obtaining low H₂O concentrations with the differential spectroscopy



Rys. 9 – Przepływomierz masowy z izolacją temperaturową

Fig. 9 – Mass flow meter with temperature isolation

widmo samej wody. Pozwala to na uzyskanie pomiarów wilgotności na poziomie kilkudziesięciu ppb. Jest to szczególnie istotne przy pomiarze oczyszczonego biometanu, ponieważ często stężenie H₂S, czy też H₂O nie przekraczają 1ppm.

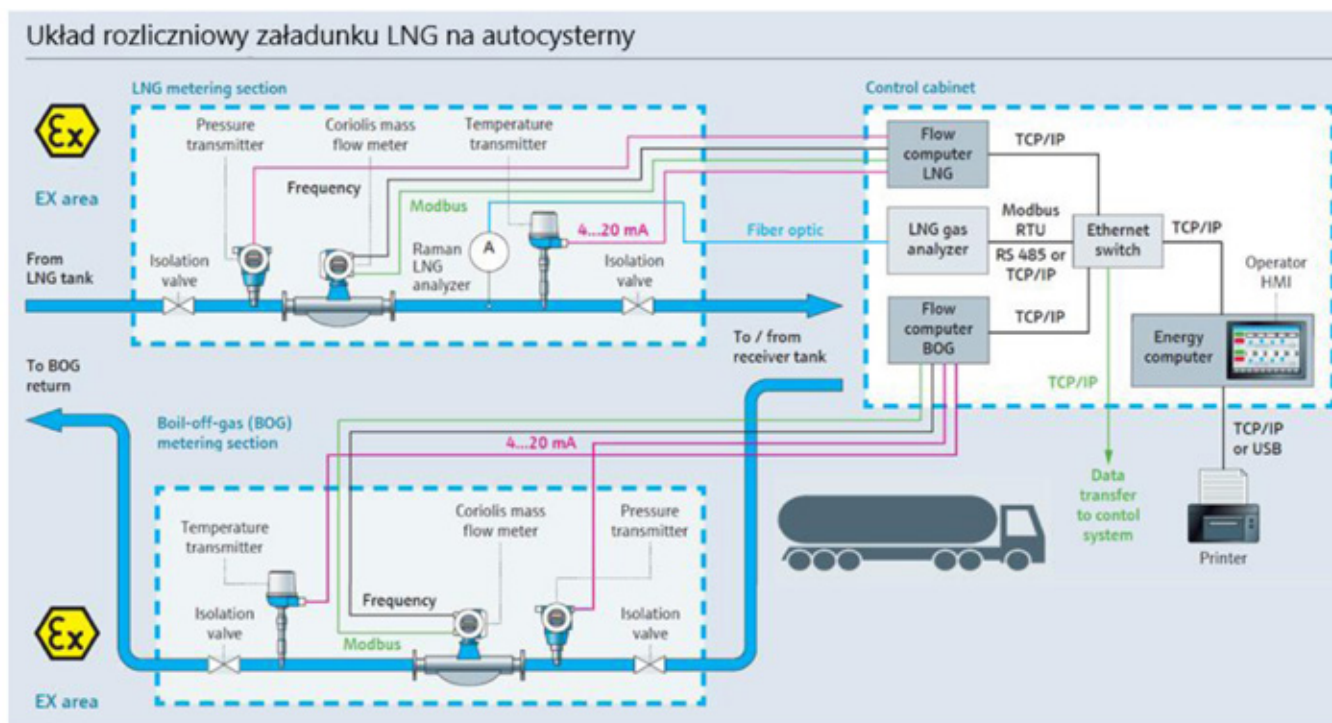
Najważniejszą zaletą urządzeń, opartych na przestrajalnym laserze diodowym, jest ich czas odpowiedzi. Jest to metoda, która charakteryzuje się czasem T₉₀ rzędu kilku/kilkunastu sekund, co z punktu widzenia zabezpieczenia instalacji skraplającej jest kluczowe. Inne metody pomiarowe nie pozwalają na tak szybki czas wykrycia zanieczyszczeń w gazie.

W przypadku instalacji załadowczej pojemność zbiornika magazynowego zależna jest od wydajności instalacji i zwykle waha się od 50 do 100 m³. Stosuje się zarówno zbiorniki leżące jak i stojące. Krytycznym procesem przy cieczech kriogenicznych, w tym bioLNG, jest utrzymanie temperatury poniżej punktu skraplania. Wraz ze wzrostem temperatury bioLNG przechodzi w proces parowania, zwiększa swoją objętość a tym samym ciśnienie w instalacji. Zbiorniki magazynowe są termicznie izolowane, ale nie chłodzone. Na czym polega zatem sekret utrzymania bioLNG w postaci ciekłej wraz z ocieplaniem w czasie magazynowania?

Odpowiedź jest prosta: na zwiększeniu ciśnienia magazynowania, czyli przesunięciu punktu parowania na wyższą temperaturę. Jak zwiększamy ciśnienie? Poprzez częściową regazyfikację i wtłoczeniu fazy lotnej zwanej BOG (*boil of gas*) w przestrzeń gazową zbiornika. Oczywiście proces ten nie może być kontynuowany w nieskończoność, tym samym w dłuższym okresie faza gazowa zwracana jest do ponownego skroplenia, co kosztuje ponownym zużyciem energii na tą jednostkę, – czyli straty. Ważna jest zatem sprawna logistyka związana z całym „łańcuchem” bioLNG.

Żaładunek bioLNG na autocysterny realizowany jest za pomocą układu nalewczego, wyposażonego w prostej linii w armaturę, pompę, pomiary i węże lub ramiona nalewcze. Jednakże proces ten jest dużo bardziej skomplikowany. BioLNG wysyłane jest z biogazowni w określonym czasookresie, uzależnionym od wydajności produkcji i pojemności zbiornika magazynowego, standardowo dwa-trzy razy w tygodniu. Natychmiast możemy zauważyć, że instalacja załadowkowa przechodzi w ekstremalne warunki w temperaturze na poziomie – 160 °C w trakcie nalewu i z nich powraca do warunków otoczenia w okresach przerw w pracy.

Bezpośredni nalew cieczy kriogenicznej bez poprzedniego schłodzenia pompy, przepływomierza, instalacji i cysterny jest niebezpieczny, z uwagi na możliwość uszkodzenia komponentów przez szok termiczny oraz niekontrolowanego wzrostu ciśnienia. Proces taki wymaga zastosowania pełniej automatyki do jego kontroli. Konieczna jest kontrola temperatury i ciśnienia całego systemu nalewczego. Nalewowi ciekłego bioLNG towarzyszy jednoczesny odbiór oparów BOG z cysterny. Należy przy tym zauważyć, że BOG to nic innego jak metan w postaci gazowej, czyli mniej więcej czysty gaz ziemny, który z jednej strony ładujemy w postaci ciekłej, z drugiej odbieramy w postaci gazowej. Dla poprawnego rozliczenia ilości wydanej konieczne jest stosowanie jednoczesnego pomiaru fazy ciekłej i gazowej oraz ich bilansowanie na bieżąco. Wymagania systemu rozliczeniowego pomiaru ilości cieczy kriogenicznych definiuje Dyrektywa Pomiarowa 2014/32/UE, załącznik VII, MI-005 Systemy pomiarowe do ciągłego i dynamicznego pomiaru ilości cieczy innych niż woda [1].



Rys. 10 – schemat instalacji załadunkowej LNG/bioLNG z wykorzystaniem przepływomierzy Coriolisa i spektrometru Ramana.

Fig. 10 – Technological scheme of LNG/bioLNG loading facility using Coriolis flowmeters and Raman spectrometer

Gaz jako paliwo rozliczany jest w jednostkach energii. Jak zatem zmierzyć ilość energii wydanej na autocysternę? Wskazaniem rozwiązaniem jest pomiar masy gazu przepływomierzami Coriolisa w zestawieniu z pomiarem wartości opałowej (liczba Wobbiego) on-line. Jakkolwiek pomiar masowy ilości ładowanej nie stanowi problemu, to pomiar wartości opałowej już tak. Standardowe metody w analizie gazów, z wykorzystaniem klasycznych chromatografów gazowych, mają swoje ograniczenia ze względu na długi czas odpowiedzi, a także problemy związane z układem odparowania próbki. Chromatografy wymagają fazy gazowej do analizy chemicznej i pośrednio oceny wartości opałowej i bardzo często jest to kluczowy aspekt, jeśli chodzi o jakość pomiaru wartości opałowej.

Naprzeciw tym wymaganiom wychodzi technologia analizy spektroskopii Ramana, dająca możliwość wyznaczenia wartości opałowej z interwałem kilkusekundowym, co w procesie załadunku cysterny daje dokładne odzwierciedlenie kaloryczności całej partii. Co więcej, technologia ta pozwala na analizę składu gazu (w tym wypadku cieczy) bezpośrednio w warunkach kriogenicznych, pozbywając się wąskiego gardła, jakim jest układ odparowania próbki. Technika ta została poddana testom, zarówno na terminalach LNG jak i w przypadku small scale LNG i uzyskała pozytywną rekomendację. Wyniki badań przeprowadzone w Belgii przez GERG (The European Gas Research Group) potwierdza wysoką jakość urządzeń tego typu [2].

Analiza spektrometru Ramana i case study z instalacji załadunku LNG (bioLNG) na cysterny będzie przedmiotem kolejnego opracowania, gdyż temat jest na tyle ciekawy i skomplikowany, że zdecydowanie przekracza możliwości prezentacji w niniejszym artykule.

Poniższy schemat obrazuje topologię rozliczeniowego systemu pomiarowego dla LNG na przykładzie rozwiązań firmy Endress+Hauser.

Takie układy pomiarowe, jak pokazane schematycznie na rys.10, mogą być dostarczane zarówno do załadunków, jak i rozładunków cystern wprost do integracji w instalacje tłoczące, jak i kompletne rozwiązania dystrybucji zawierające układ pompowy, instalację technologiczną, system sterowania procesem, system bezpieczeństwa oraz

urządzenia załadunkowo/odbiorcze NO (Napełnianie-Opróżnianie). Kompletny system załadunkowo-odbiorczy, potocznie nazywany jest układem skid. W ramach zakresu usług dostawca powinien zapewnić pełną certyfikację układu skid jako zespołu urządzeń wg dyrektywy PED 2014/68/UE [3], metrologiczną wg dyrektywy MID 2014/32/UE [4] oraz rejestrację urządzenia NO w Transportowym Dozorze Technicznym wg Rozporządzenia [5]. Ponadto dostawca musi mieć także wiedzę i doświadczenie w zakresie konstrukcji, sterowania, zabezpieczenia, opomiarowania i certyfikacji układów załadunku i rozładunku cystern oraz statków.

LITERATURA

- [1] DYREKTYWA PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY 2014/32/UE z dnia 26 lutego 2014 r. ZAŁĄCZNIK VII INSTALACJE POMIAROWE DO CIĄGŁEGO I DYNAMICZNEGO POMIARU ILOŚCI CIECZY INNYCH NIŻ WODA (MI-005)
<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/PDF/?uri=CELEX:32014L0032&from=IT>
- [2] Raman method for determination and measurement of LNG composition GERG – The European Gas Research Group
https://www.gerg.eu/wp-content/uploads/2019/10/Raman-for-LNG-customody-transfer_Final_3_1_1_1.pdf
- [3] DYREKTYWA PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY 2014/68/UE z dnia 15 maja 2014 r. w sprawie harmonizacji ustawodawstw państw członkowskich odnoszących się do dostępniania na rynku urządzeń ciśnieniowych
<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/PDF/?uri=CELEX:32014L0068&from=PL>
- [4] DYREKTYWA PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY 2014/32/UE z dnia 26 lutego 2014 r.
<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/PDF/?uri=CELEX:32014L0032&from=IT>
- [5] Rozporządzenie Ministra Transportu z dnia 20 września 2006 r. w sprawie warunków technicznych dozoru technicznego, jakim powinny odpowiadać urządzenia do napełniania i opróżniania zbiorników transportowych