

MARZENA JASIEWICZ\*, MARZENA NADOLNA\*

## KLASYFIKACJA PALIW GAZOWYCH

### *Streszczenie*

*W artykule przedstawiony został podział paliw gazowych. Podano klasyfikację, charakterystykę i sposób oznaczania gazów palnych wykorzystywanych przez odbiorców komunalnych i przemysłowych. Dla poszczególnych rodzin i grup gazów podano sposoby ich pozyskiwania i zastosowania. Przedstawiono główne składniki paliw gazowych i wymagania stawiane poszczególnym grupom gazów.*

Słowa kluczowe: paliwa gazowe, rodzina paliw gazowych, grupa paliw gazowych

### WSTĘP

Paliwa gazowe to nie tylko ogólnie znany i stosowany w gospodarstwie domowym gaz ziemny. W gospodarce krajowej wykorzystywane są różne rodzaje gazów i te naturalne, i te wytwarzane metodami przemysłowymi lub uzyskiwane w procesie fermentacji beztlenowej osadów organicznych. Poszukiwanie nowych źródeł energii, które byłyby ekonomicznie i ekologicznie uzasadnione, jest jednym z głównych zadań współczesnej energetyki. Spalanie paliw gazowych jest bardzo wygodne a jednocześnie ekologicznie uzasadnione. W trakcie spalania nie wydziela się i nie emituje do atmosfery tyle zanieczyszczeń co przy spalaniu np. paliw stałych. Jednak stosowanie gazów palnych wymaga zachowania odpowiednich środków bezpieczeństwa. Paliwa gazowe w określonych stężeniach tworzą mieszaniny wybuchowe. W skład niektórych gazów wchodzi toksyczny tlenek węgla. Te i inne zagrożenia związane ze stosowaniem paliw gazowych powoduje, że zostały one zaliczone do substancji niebezpiecznych, dla których konieczne jest opracowanie karty charakterystyki. Karta charakterystyki stanowi zbiór informacji o niebezpiecznych właściwościach substancji oraz zasad i zaleceniach

---

\* Uniwersytet Zielonogórski, Wydział Budownictwa, Architektury i Inżynierii Środowiska, Instytut Inżynierii Środowiska

ich bezpiecznego stosowania. Możliwość stosowania tak wielu rodzajów paliw wymaga odpowiedniego ich podziału i klasyfikacji. Celem artykułu jest przedstawienie podziału paliw gazowych z podaniem ich pochodzenia, podstawowego składu oraz stawianych im wymagań.

### KLASYFIKACJA PALIW GAZOWYCH

Paliwa gazowe można różnie klasyfikować, na przykład ze względu na ich pochodzenie, wartość energetyczną lub skład. Najprostszy podział to podział na gazy [Bąkowski 2007]:

- naturalne (gaz ziemny, gaz kopalniany, gazy płynne),
- sztuczne (gaz miejski, gaz koksowniczy, produkt zgazowania węgla, wodór).

Gazy naturalne pozyskiwane są ze złóż naturalnych. Gazy sztuczne otrzymuje się w procesach przemian chemicznych z paliw stałych, ciekłych i gazowych.

Na pograniczu podanego podziału znajduje się biogaz (gaz gnilny - znany w świecie jako LFG *ang. Landfill Gas*), uzyskiwany w procesie fermentacji beztlenowej osadów organicznych ze ścieków miejskich, rolniczych, czy przemysłu spożywczego.

W celu sformułowania wymagań dotyczących paliw gazowych stosuje się podział tych gazów na grupy i rodziny. Zgodnie z definicją zawartą w normie PN-C-04750:2011 - rodzina paliw gazowych obejmuje paliwa gazowe o podobnym pochodzeniu i zawierające takie same główne składniki, w których wartość parametru charakteryzującego mieści się w określonym zakresie. Grupą paliw gazowych nazywa się paliwa gazowe należące do tej samej rodziny lecz różniące się parametrami klasyfikacyjnymi: ciepłem spalania, liczbą Wobbego, czy zawartością podstawowych składników węglowodorowych.

Wg PN-C-04750:2011 paliwa gazowe dzieli się na cztery rodziny:

Rodzina I - to gazy wytwarzane metodami przemysłowymi oraz mieszaniny gazów węglowodorowych z powietrzem,

Rodzina II - gazy ziemne,

Rodzina III - gazy skroplone C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>,

Rodzina IV - gaz nie związany z żadną ww. rodziną - biogaz.

#### Gazy pierwszej rodziny

Do pierwszej rodziny gazów zaklasyfikowane zostały gazy wytwarzane metodami przemysłowymi, które w zależności od wartości ciepła spalania (parametr kwalifikacyjny) podzielone zostały na trzy grupy [PN-C-04750:2011]:

„Sn” -grupa gazów niskokalorycznych, gdzie ciepło spalania  $H_s < 9,4 \text{ MJ/m}^3$ ;

„Ss” -grupa gazów średniokalorycznych, gdzie  $9,4 \text{ MJ/m}^3 \leq H_s < 28,5 \text{ MJ/m}^3$ ;

„Sw” -grupa gazów wysokokalorycznych, gdzie  $28,5 \text{ MJ/m}^3 \leq H_s < 37,9 \text{ MJ/m}^3$ .

Skład chemiczny gazów wytwarzanych metodami przemysłowymi zależy od warunków przeróbki i rodzaju produktu wyjściowego. Głównymi składnikami tych gazów jest tlenek węgla, wodór, ditlenek węgla, metan. Ze względu na zawartość tlenku węgla, gazy sztuczne są toksyczne. Toksycznością nazywa się właściwość gazu polegającą na wchodzeniu w reakcję ze składnikami krwi organizmów żywych (zamiast tlenu). Zanieczyszczenie powietrza gazem toksycznym ma wpływ na zdrowie; może doprowadzić do zatrucia a nawet, przy dłuższym przebywaniu lub wyższych stężeniach, do śmierci.

Gazy wytwarzane metodami przemysłowymi obecnie wykorzystywane są jedynie w przemyśle, głównie w miejscu wytwarzania. Stosowanie ich do celów komunalnych zostało całkowicie wyparte przez gaz ziemny. Początkowo gazownictwo w Polsce związane było głównie z gazem miejskim wytwarzanym w procesie odgazowania (pirolizy) lub zgazowania węgla. Jako gaz miejski wykorzystywany był również gaz koksowniczy, który jest produktem koksowania węgla w temperaturze  $950\div 1100^{\circ}\text{C}$ . Surowy gaz koksowniczy zawiera, jako domieszki: benzol surowy (benzen, toluen, ksyleny, tiofen, pirydynę, fenol) oraz amoniak, siarkowodór, związki cyjankowe, pył. Po oczyszczeniu, głównymi składnikami tego gazu jest: wodór (45-60%), metan (20-30%) i azot (4-8%). Gaz koksowniczy użytkowany jako gaz miejski stosowany był powszechnie do celów komunalnych i przemysłowych od drugiej połowy XIX wieku aż do lat 80 XX wieku. Wykorzystywany był do oświetlania ulic (latarnie gazowe), do zasilania kuchенок gazowych, do przygotowania ciepłej wody w piecykach łazienkowych, w kotłach na cele grzewcze oraz jako paliwo w wielu procesach przemysłowych. Ze względu na dużą toksyczność tego gazu, wynikającą z zawartości tlenku węgla oraz niepożądane składniki gazu (smoła, naftalen), które osadzają się w rurociągach, armaturze i urządzeniach gazowych ograniczając ich drożność, jak również zawartość siarkowodoru i amoniaku - powodujących korozję gazociągów i emisję szkodliwych tlenków azotu i siarki, gaz miejski stosowany do celów komunalnych został zastąpiony gazem ziemnym, który zyskał sobie miano paliwa XXI w. [Molenda i Steczko 2000].

Do pierwszej rodziny gazów zaliczono również mieszaniny gazów węglowodorowych z powietrzem, gdzie wyróżniono dwie grupy [PN-C-04750:2011]:

„c” - mieszaniny gazów skroplonych  $\text{C}_3\text{-C}_4$ , dla których wartość liczby

$$\text{Wobbego mieści się w granicach } 9,4 \text{ MJ/m}^3 \leq W_s < 28,5 \text{ MJ/m}^3,$$

„e” - mieszaniny gazów ziemnych z powietrzem, dla których wartość parametru klasyfikacyjnego nie zostały określone.

Mieszanina węglowodorów z powietrzem oznacza paliwo otrzymywane w wyniku mieszania z powietrzem gazów skroplonych  $\text{C}_3\text{-C}_4$  lub gazów ziemnych.

W tabeli nr 1 przedstawione zostały informacje o rodzajach gazów wytwarzanych metodami przemysłowymi, ich składzie oraz zastosowaniu.

Tab. 1. Skład i zastosowanie gazów wytwarzanych metodami przemysłowymi [PN-C-04750:2011]

Tab. 1. The composition and use of the gases produced by industrial methods [PN-C-04750:2011]

Paliwa gazowe	Główne składniki	Ciepło spalania $H_s$	Zastosowanie
Paliwa gazowe o ciepłe spalania mniejszym niż 10 MJ/m <sup>3</sup>			
Gaz wielkopieczowy	N <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	od 3,1 do 5,0	zasilanie nagrzewnic w procesie wielkopieczowym, komór
Gaz wielkopieczowy nawęglany	N <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> CH <sub>4</sub> , C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> , O <sub>2</sub>	od 4,0 do 6,7	koksowniczych, w wytwornicach prądu w hutnictwie (silniki i turbiny gazowe, kotłownie)
Gaz generatorowy z koksu	N <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	od 4,4 do 5,0	ogrzewanie przemysłowe pieców grzewczych, ogrzewanie komór koksowniczych
Gaz generatorowy z węgla (czadnicowy)	N <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> CH <sub>4</sub> , C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> ,	od 5,0 do 8,4	
Gaz konwertorowy	CO, CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	ok. 8,8	w wytwornicach pary przy produkcji stali
Paliwa gazowe o ciepłe spalania od 10 MJ/m <sup>3</sup> do 30 MJ/m <sup>3</sup>			
Gaz generatorowy z węgla	CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , CO, N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	od 11,7 do 13,4	opalenie pieców przemysłowych
Gaz wodny	CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , CO, N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	od 11,7 do 14,2	wytwarzanie energii cieplnej
Gaz resztkowy z syntezy amoniaku	H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	do 19	lokalnie do celów grzewczych
Gaz resztkowy z syntezy metanolu	CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CO		
Gaz resztkowy z rozkładu węglowodorów	CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	od 12,8 do 27,2	opalenie kotłów parowych w przemyśle chemicznym, lokalne bloki energetyczne
Mieszanina gazu ziemnego z powietrzem i spalinami	CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> , C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> , CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>		zamiast gazu generatorowego przy opalaniu pieców przemysłowych oraz w suszarniach
Mieszanina gazu węglowodorowego z powietrzem i spalinami	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>		opalenie pieców przemysłowych. Mieszaniny gazu węglowodorowego skroplonego z powietrzem stosowane są również do opalania urządzeń komunalnych.
Gaz koksowniczy	CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> , C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> , CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	od 19,0 do 20,5	ogrzewanie komór koksowniczych, wytwarzanie energii
Gaz z odmetanowania kopalń	CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	od 30,0	ogrzewanie, zasilanie sieci gazowej, wytwarzanie energii elektrycznej
Paliwa gazowe o ciepłe spalania większym niż 30 MJ/m <sup>3</sup>			
Bogate gazy rafineryjne	CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	od 30,0 do 45,0	wytwarzanie energii cieplnej

## Gazy drugiej rodziny

Gazy ziemne zaklasyfikowane do drugiej rodziny gazów dzieli się na:

- zaazotowane o symbolu „L”,
- wysokometanowe o symbolu „E”.

Gazy te są pochodzenia naturalnego. Skład chemiczny gazów ziemnych zależy od miejsca powstawania. Podstawowym składnikiem jest metan, którego zawartość może wynosić od 50 do 99 %.

Gaz ziemny powstał w tym samym okresie co ropa naftowa i stanowi mieszaninę gazów i par wydobywających się z ziemi. Występuje w złożach ropno-gazowych lub w złożach czysto gazowych będących naturalnymi zbiornikami, nazywanymi - kolektorami. Gaz ziemny wydobywa się z ziemi podobnie jak ropę naftową, za pomocą szybów wiertniczych.

Zgodnie z PN-C-04750:2011 gazy ziemne dzieli się na grupy klasyfikując je wg wartości liczby Wobbego:

- „L<sub>m</sub>” - gaz ziemny o liczbie Wobbego  $23,0 \text{ MJ/m}^3 \leq W_s < 27,0 \text{ MJ/m}^3$ ;
- „L<sub>n</sub>” - gaz ziemny o liczbie Wobbego  $27,0 \text{ MJ/m}^3 \leq W_s < 32,5 \text{ MJ/m}^3$ ;
- „L<sub>s</sub>” - gaz ziemny o liczbie Wobbego  $32,5 \text{ MJ/m}^3 \leq W_s < 37,5 \text{ MJ/m}^3$ ;
- „L<sub>w</sub>” - gaz ziemny o liczbie Wobbego  $37,5 \text{ MJ/m}^3 \leq W_s < 45,0 \text{ MJ/m}^3$ ;
- „E” - gaz ziemny o liczbie Wobbego  $45,0 \text{ MJ/m}^3 \leq W_s < 56,9 \text{ MJ/m}^3$ .

Obecnie gazy ziemne stanowią podstawowe paliwo przesyłane i rozprowadzane za pośrednictwem krajowego systemu gazowniczego. W systemie tym występują dwa podsystemy [Bąkowski 2007]:

- 1) gazu ziemnego wysokometanowego grupy E (dawne oznaczenie GZ 50),
- 2) gazu ziemnego zaazotowanego L<sub>s</sub> (GZ 35) i L<sub>w</sub> (GZ 41,5).

Gaz ziemny zalicza się do bardzo wydajnych paliw ekologicznych. W czasie jego wydobycia, a następnie transportowania są przestrzegane wszystkie zasady ochrony środowiska. Przy spalaniu gazu ilość emitowanych zanieczyszczeń w porównaniu z innymi paliwami jest bardzo mała. Porównując gaz ziemny z innymi paliwami dostrzec można wiele zalet, do których należy [Molenda i Steczko 2000]:

- duża wartość opałowa oraz praktycznie niezmienna jakość i stałość temperatury spalania w określonych warunkach,
- duża sprawność procesu spalania (85÷95 %),
- spalanie przebiegające bez tworzenia się dymu, sadzy i popiołu,
- niewielka zawartość w spalinach substancji zanieczyszczających środowisko (spalanie praktycznie bez emisji dwutlenku siarki i pyłów),
- bezpośrednia dostawa gazu z gazociągów (bez konieczności magazynowania u użytkownika),
- w skład gazu ziemnego nie wchodzi tlenek węgla w związku z czym gaz ten nie jest toksyczny.

## Gazy trzeciej rodziny

Do trzeciej rodziny gazów zaklasyfikowane zostały gazy skroplone C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>. Ze względu na zawartość podstawowych składników węglowodorowych podzielone zostały na trzy grupy [PN-C-04750:2011]:

„B” - butan techniczny, C<sub>4</sub> ≥ 95 % (mol/mol),

„B/P” - propan-butan, 18% (mol/mol) ≤ C<sub>3</sub> ≤ 55% (mol/mol), C<sub>4</sub> ≥ 45% (mol/mol),

„P” - propan techniczny, C<sub>3</sub> ≥ 90 % (mol/mol).

Gazy skroplone C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> jest to pozostająca pod ciśnieniem własnych par skroplona mieszanina węglowodorów alifatycznych, której głównymi składnikami są: propan, propen, butany oraz butadieny. Pozostałość stanowią: metan, etan, eten, pentany, penteny i wyższe węglowodory. Gazy skroplone otrzymuje się przy odgazolinowaniu gazu ziemnego, przeróbce ropy naftowej, procesach uwodornienia i syntezy [Bąkowski 2007].

Potocznie gazy należące do trzeciej rodziny gazów nazywane są gazami płynnymi. Określenie gaz płynny LPG (ang. Liquefied Petroleum Gas) pochodzi stąd, że gazy te w temperaturze otoczenia oraz pod stosunkowo niewielkim ciśnieniem ulegają skropleniu przechodząc w fazę ciekłą. Niewielkie ciśnienie potrzebne do skroplenia tych gazów umożliwia transport i magazynowanie ich w stosunkowo cienkościennych a tym samym i lekkich butlach, czy zbiornikach. Zmagazynowany u użytkownika gaz może być przechowywany w specjalnych zbiornikach naziemnych, podziemnych, naziemnych przysypanych oraz w butlach. Dzięki tym właściwościom, za pomocą instalacji zbiornikowych i lokalnej sieci gazowej, gazem płynnym można gazyfikować miejsca pozostające poza zasięgiem sieci gazociągów gazu ziemnego. Zastosowanie gazów skroplonych umożliwia szybką gazyfikację domów jedno i wielorodzinnych, warsztatów, gospodarstw ogrodniczych, hodowlanych a nawet zakładów przemysłowych.

Szczególnie ważnym zagadnieniem, przy magazynowaniu i użytkowaniu gazu płynnego jest zależność ciśnienia par poszczególnych gazów lub ich mieszanin od temperatury. Rozszerzalność ciekłego propanu i butanu oraz ich mieszaniny w porównaniu z innymi cieczami jest wyjątkowo duża. Gdy gaz w fazie ciekłej wypełnia częściowo zbiornik to nad fazą ciekłą znajduje się zawsze para nasycona - gaz w fazie gazowej, której prężność jest ściśle związana z temperaturą. Ciśnienie pary nasyconej jest niezależne od ilości cieczy. Przy stałej temperaturze ciśnienie gazu w zbiorniku (pod warunkiem istnienia w zbiorniku poduszki powietrznej - objętości pozwalającej na termiczne rozszerzanie się gazu) jest niezmienne, aż do wyczerpania zapasu gazu. Przy wzroście temperatury w zbiorniku gazu wzrasta objętość gazu - fazy ciekłej oraz wzrasta ciśnienie gazu - fazy gazowej. Przy obniżeniu temperatury ciśnienie oraz skłonność gazu do parowania maleje. W przypadku propanu parowanie ustaje w temperaturze -43<sup>0</sup>C, a w przypadku butanu przy +0,5<sup>0</sup>C. W związku z tym, że do spalania pobierany

jest wyłącznie gaz w fazie gazowej po ustaniu parowania spalanie gazu jest niemożliwe. Z tych właśnie powodów stosowane są różne mieszaniny ciepłego propanu z butanem, dostosowujące ich zdolności odparowania do temperatury w jakiej będą użytkowane. Przykładowy skład propanu-butanu rozprowadzanego w butlach to [Bąkowski 2007]:

- gaz letni: butany 71,5 %, propan 24 %, metan i etan 4 %, pentany i wyższe węglowodory 0,5 %,
- gaz zimowy: butany 65,8 %, propan 29 %, metan i etan 4,8 %, pentany i wyższe węglowodory 0,4 %.

### **Gazy czwartej rodziny**

Według PN-C-04750:2011, do czwartej rodziny gazów zaklasyfikowane zostały gazy nie związane z żadną wcześniejszą rodziną. W rodzinie tej wyróżniono tylko jedną grupę oznaczoną symbolem „BG” - biogaz, który został zdefiniowany jako gaz tworzący się w wyniku fermentacji metanowej biomasy lub substancji organicznej zawartej w odpadach. W zależności od rodzaju użytego surowca oraz warunków fermentacji biogaz zawiera głównie metan w ilości od 55 do 85%, i CO w ilości od 15 do 45% [Łaciak 2013]. Poza tym w biogazie zawarte jest wiele innych zanieczyszczeń niewystępujących w typowych gazach ziemnych co może negatywnie wpływać na infrastrukturę transportową gazu, jak i bezpieczeństwo jego odbiorców. Najbardziej niepożądanym składnikiem surowego biogazu jest siarkowodor (do 3%), który jest związkiem o właściwościach silnie trujących. Ze względu na nieduże ilości pozyskiwanego biogazu, po wstępnym oczyszczeniu, jest on wykorzystywany lokalnie w miejscu jego wytwarzania i ewentualnie wśród najbliższej położonych obiektów.

## **PODSUMOWANIE**

Dostępne jest wiele różnych paliw gazowych charakteryzujących się odmiennymi właściwościami, pochodzeniem i składem. W celu sformułowania wymagań dotyczących paliw gazowych zastosowano podział gazów na rodziny i grupy. Zaklasyfikowanie paliw gazowych do poszczególnych rodzin i grup ułatwiło sformułowanie wymagań. Wymagania określone są zarówno dla gazów stosowanych w przemyśle jak i dostarczanych odbiorcom komunalnym oraz domowym. Dla zachowania bezpieczeństwa określenie ryzyka i mogących pojawić się zagrożeń wynikających z zastosowania konkretnego paliwa gazowego jest bezwzględnie konieczne. Na podstawie właściwości poszczególnych rodzin i grup opracowywane zostały wytyczne do projektowania, wykonania i eksploatacji instalacji gazowych. Urządzenia gazowe podzielone zostały na kategorie opierające się na liczbie rodzin lub grup paliw gazowych, dla których są przeznaczone.

Każde urządzenie przed dopuszczeniem do użycia poddaje się serii badań sprawdzających, podczas których są one zasilane specjalnie dobranymi gazami reprezentującymi typowe i graniczne właściwości paliw, dla których urządzenia te zostały zaprojektowane.

#### LITERATURA

1. BĄKOWSKI, K.; 2007. Sieci i instalacje gazowe. Poradnik projektowania, budowy i eksploatacji. Wydanie III. Wyd. Naukowo-Techniczne Warszawa.
2. MOLENDĄ, J.; STECZKO, K.; 2000. Ochrona środowiska w gazownictwie i wykorzystaniu gazu. Wyd. Naukowo-Techniczne Warszawa.
3. ŁACIAK, M.; 2013. Bezpieczeństwo eksploatacji urządzeń, instalacji i sieci gazowych, Wyd. Tarbonus Sp. z o.o.
4. PN-C-04750; 2011. Paliwa gazowe. Klasyfikacja, oznaczenia i wymagania.

#### CLASSIFICATION OF GASEOUS FUELS

##### *S u m m a r y*

*In the article the distribution of gaseous fuels has been presented. The classification, characteristics and method for determining the flammable gas used by industrial and municipal customers have been described. For individual groups of gases were showed the ways of their acquisition and use. The major components of gaseous fuels and the operational requirements were introduced for each group of gases.*

Key words: gaseous fuels, gaseous fuels classification