

Jadwiga Holewa, Magdalena Szlęk  
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

## Ocena jakości gazów palnych

W artykule przedstawiono zagadnienia dotyczące metod prowadzenia kontroli jakości różnego typu gazów palnych wykorzystywanych w celach energetycznych. W chwili obecnej nie istnieją jednoznaczne wymagania prawne odnoszące się do sposobu oraz metod prowadzenia takich kontroli, zarówno pod kątem określenia wielkości emisji CO<sub>2</sub>, jak i wprowadzenia rozliczeń gazu w jednostkach energii. W artykule omówiono również istniejące i obowiązujące akty prawne, takie jak rozporządzenia, normy i standardy, traktujące o problematyce prowadzenia kontroli jakości paliw gazowych, oraz opisano zmiany, jakie należałoby wprowadzić, aby takie kontrole były wykonywane rzetelnie.

### Quality assessment of combustible gases

The paper presents the issues relating to the quality control methods of various types of flammable gases used for energy purposes. At present there are no clear legal requirements relating to the manner and methods of conducting such controls both in terms of determining the CO<sub>2</sub> emissions and the initiation of natural gas billing in energy units. The article discusses the existing and applicable legislation such as regulations, norms and standards which deal with issues of quality control of gaseous fuels. Also described are the changes necessary in order for such checks to be carried out fairly.

### Kontrola jakości gazów palnych – wstęp

Wszystkie gazy palne, które dzięki swoim właściwościom mogą być wykorzystywane jako cenne paliwa gazowe, powinny być poddawane kontroli jakości. Oceniając jakość paliw gazowych, pod uwagę bierze się ich skład, występujące w paliwach zanieczyszczenia, ale przede wszystkim charakteryzujące dane paliwo parametry energetyczne, takie jak: wartość opałowa – w przypadku inwentaryzacji emisji dwutlenku węgla, czy ciepło spalania – w przypadku rozliczeń zużycia gazu w jednostkach energii. Określanie jakości gazów palnych, ich składu i parametrów energetycznych jest zagadnieniem dobrze poznanym i niebudzącym wątpliwości. Od kilkudziesięciu lat istnieją znormalizowane metody badawcze, które opisują układy analityczne stosowane w ocenie jakości gazu ziemnego. Dodatkowo, wymagania jakościowe dotyczące gazu ziemnego zostały szczegółowo opisane w *Rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia 2 lipca 2010 roku w sprawie szczegółowych warunków funkcjonowania systemu gazowego* [7]. Jednak wzrost zainteresowania wykorzystaniem innych paliw gazowych, takich jak: biogaz, gazy odpadowe czy syntetyczne, oraz

planowane wprowadzenie do systemu gazowniczego gazu z regazyfikacji LNG otwiera ponownie dyskusję na temat prowadzenia badań jakości paliw gazowych. Zagadnienie to jest o tyle istotne, że zmiany zachodzące w wymaganiach prawnych, w zakresie raportowania wielkości emisji dwutlenku węgla oraz wprowadzające rozliczenia gazu w jednostkach energii, wymuszają coraz większą kontrolę jakości paliw gazowych. Zmiany te skutkują przede wszystkim zwiększeniem częstotliwości analiz gazów palnych i tak np. w analizie gazów odpadowych czy syntetycznych na potrzeby inwentaryzacji emisji dwutlenku węgla jakość gazu powinna być kontrolowana minimum raz na dobę [6]. Obowiązek kontroli jakości gazów palnych minimum raz na dobę [6, 7] w znacznym stopniu ogranicza możliwość wykorzystywania znanych od lat i wprowadzonych do praktyki laboratoryjnej wielu laboratoriów metod (*off-line*), które do tej pory w dużej mierze służyły do oceny parametrów energetycznych gazu [1, 2]. W przypadku konieczności prowadzenia analiz z dużą częstotliwością nieopłacalny staje się pobór i transport próbek, często do znacznie oddalonych laboratoriów

akredytowanych. Taka sytuacja wymusza zastosowanie metod analitycznych prowadzonych metodami *on-line*, przy użyciu np. procesowych chromatografów gazowych, urządzeń korelacyjnych czy analizatorów wyposażonych w detektory fotometryczne IR. Szeroka gama dostępnych urządzeń działających w trybie *on-line*, jak i potrzeba prowadzenia analiz gazu z dużą częstotliwością skutkują tym, że urządzenia służące do pomiarów jakości paliw metodami *on-line* stają się coraz bardziej popularnym rozwiązaniem. Dane uzyskiwane dzięki pracy procesowych analizatorów gazu, głównie chromatografów *on-line*, pozwalają określić zawartość węgla w gazie, parametry energetyczne paliwa

oraz wyznaczyć wskaźnik emisji; parametry te są niezbędne do prowadzenia rozliczeń wielkości emisji dwutlenku węgla do atmosfery. Aby dane te mogły służyć do prowadzenia wyżej wymienionych rozliczeń czy rozliczeń finansowych, ich jakość nie może budzić wątpliwości. Aby tak było, urządzenia te muszą podlegać okresowej kontroli poprawności działania. W chwili obecnej nie ma jednak odpowiednich regulacji prawnych, dotyczących sprawowania kontroli nad tego typu aparaturą. Istniejące w aktach prawnych zapisy są często niekompletne lub dają możliwość różnej interpretacji, przez co często urządzenia te mogą pozostawać bez właściwego nadzoru.

### Wymagania prawne

Zarówno w przypadku inwentaryzacji wielkości emisji dwutlenku węgla do atmosfery, jak i rozliczenia gazu w jednostkach energii, wyniki uzyskiwane dzięki analizatorom działającym w trybie *on-line* przekładają się na wielkość opłat. Wszędzie tam, gdzie w grę wchodzi rozliczenia finansowe, urządzenia – na podstawie których prowadzone są analizy – powinny być objęte szczególnym, określonym nadzorem prawnym. Również wymagania techniczne stawiane tym urządzeniom powinny być jasno określone, np. w odpowiednich normach. Jakie więc wymagania stawia polskie prawo analizatorom *on-line* gazów palnych w przypadku wykorzystywania ich do inwentaryzacji emisji dwutlenku węgla czy też rozliczeń gazu w jednostkach energii?

Wymagania prawne dotyczące rozliczenia wielkości emisji dwutlenku węgla, pochodzącego ze spalania paliw, zawarte są w *Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 12 września 2008 roku w sprawie sposobu monitorowania wielkości emisji substancji objętych wspólnotowym systemem handlu uprawnieniami do emisji*. Według rozporządzenia, wyznaczenie wielkości emisji ze spalania paliw gazowych na podstawie składu gazu oraz ilości zużytego paliwa może być prowadzone na dwa sposoby: z wykorzystaniem wyników pochodzących z laboratoriów akredytowanych lub wyników uzyskanych przy zastosowaniu analizatorów pracujących w trybie *on-line*. W przypadku wyznaczania wielkości emisji dwutlenku węgla z zastosowaniem analizatorów *on-line*, w celu spełnienia wymagań zawartych w rozporządzeniu [6] konieczne jest, aby:

- w procedurze monitorowania określić sposób prowadzenia pomiarów z wykorzystaniem analizatorów *on-line*,
- zastosowany system analityczny spełniał wymagania normy PN-EN ISO 9001,
- laboratoria wzorujące analizator oraz dostarczające mieszaniny wzorcowe dla analizatora spełniały wymagania normy PN-EN ISO/IEC 17025,

- w stosownych przypadkach początkowe wzorcowanie, jak i wzorcowania powtarzane corocznie wykonywane były przez laboratoria akredytowane z zastosowaniem normy PN-EN ISO 10723 *Gaz ziemny – Ocena działania procesowych układów analitycznych*,
- w pozostałych przypadkach dokonana została początkowa atestacja urządzenia oraz prowadzone były coroczne porównania otrzymywanych wyników z wynikami uzyskiwanymi przez laboratorium akredytowane zgodnie z normą PN-EN ISO/IEC 17025.

Spełnienie tych wymagań pozwala na prowadzenie inwentaryzacji emisji dwutlenku węgla w oparciu o wyniki otrzymywane z analizatorów typu *on-line*. Zapisy zawarte w omawianym rozporządzeniu zawierają jednak pewne nieścisłości. Po pierwsze, wymieniona norma (PN-EN ISO 10723) nie dotyczy wzorcowania analizatorów procesowych; po drugie, może mieć zastosowanie wyłącznie do analizatorów gazu ziemnego, nie obejmuje więc innych gazów będących źródłem emisji. Po trzecie, ustawodawca nie sprecyzował, co oznacza określenie „w stosownych przypadkach”. Dodatkowo, opisana w rozporządzeniu atestacja początkowa, jak i coroczne sprawdzenia wykraczają poza zakres normy PN-EN ISO 10723, która jest jednym z podstawowych dokumentów z zakresu oceny poprawności działania procesowych analizatorów gazu. Rozporządzenie podaje co prawda zakres prowadzenia atestacji początkowej oraz prowadzenia corocznych sprawdzeń, aby można było określić powtarzalność analizy oraz uzyskać krzywą wzorcową, nie podaje jednak żadnego kryterium akceptacji uzyskanych wyników.

Podobnie jak w przypadku rozliczenia wielkości emisji dwutlenku węgla, tak i w przypadku określania ilości energii pochodzącej z wysokosprawnej kogeneracji sytuację prawną reguluje rozporządzenie. W tym przypadku jest to *Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 26 września 2007*

roku w sprawie sposobu obliczania danych podanych we wniosku o wydanie świadectwa pochodzenia z kogeneracji oraz szczegółowego zakresu obowiązku uzyskania i przedstawiania do umorzenia tych świadectw, uiszczenia opłaty zastępczej i obowiązku potwierdzania danych dotyczących ilości energii elektrycznej wytworzonej w wysokosprawnej kogeneracji. Rozporządzenie to nie precyzuje, w jaki sposób powinny być prowadzone pomiary wartości opałowej paliwa, która jest istotnym parametrem służącym do obliczania ilości energii powstającej w wysokosprawnej kogeneracji. Rozporządzenie zaleca, by do określania wartości opałowej stosować metody bezpośrednie, czyli takie, w których wartość opałowa paliwa wyznaczana jest na podstawie jego składu [5]. Rozporządzenie to nie precyzuje również, jakie metody analityczne czy analizatory mogą być stosowane do określania składu gazu. Daje to możliwość zastosowania zarówno analizatorów stacjonarnych, jak i analizatorów *on-line*. Właściciel instalacji w celu spełnienia wymagań rozporządzenia powinien natomiast na schemacie jednostki kogeneracji zaznaczyć miejsca pomiaru ilości oraz jakości paliwa [5], zarówno w przypadku stosowania analizatorów stacjonarnych, jak i analizatorów *on-line*.

### Normy i standardy z zakresu prowadzenia kontroli analizatorów *on-line*

W polskim prawie w zakresie oceny poprawności działania analizatorów *on-line* przywołana jest norma międzynarodowa PN-EN ISO 10723 *Gaz ziemny – Ocena działania procesowych układów analitycznych*. Norma ta jest jedynym międzynarodowym dokumentem normalizacyjnym odnoszącym się do nadzoru nad chromatografami pracującymi w trybie *on-line*, dedykowanymi do analiz gazu ziemnego. Norma ta opisuje, w jaki sposób należy za pomocą gazów testowych sprawdzić takie cechy analizatora jak [3]:

- efektywność układu – czyli zdolność do pomiaru odpowiednich stężeń poszczególnych składników określonych w metodzie analitycznej,
- powtarzalność otrzymywanych wyników w całym zakresie stężeń poszczególnych składników,
- zależność pomiędzy odpowiedzią analizatora a stężeniem danego składnika,
- brak oddziaływań pomiędzy składnikami próbek.

Wszystkie te cechy analizatora procesowego oceniane są na podstawie wyników analiz zestawu gazów testowych. Zestaw taki powinien zawierać wszystkie składniki analizowanych gazów, w nieco szerszym zakresie stężeń niż przewidywany w metodzie analitycznej. Dodatkowo, każdy składnik powinien być analizowany przy siedmiu poziomach stężeń, które powinny być w miarę możliwości rozłożone równomiernie w całym zakresie pomiarowym.

Powyższa analiza zapisów rozporządzeń pokazuje, że zapisy polskiego prawa w zakresie stosowania analizatorów *on-line* do prowadzenia inwentaryzacji emisji CO<sub>2</sub> nie są precyzyjne i dają możliwość dowolnej interpretacji, a co najważniejsze – nie regulują w jasny sposób metody postępowania z analizatorami *on-line* gazów innych niż gaz ziemny, które wykraczają poza zakres normy PN-EN ISO 10723 *Gaz ziemny – Ocena działania procesowych układów analitycznych*. Jeszcze mniej klarowna jest sytuacja analizatorów *on-line* stosowanych w energetycznych rozliczeniach gazu. Obecnie brak jest w polskim prawie jakichkolwiek uregulowań dotyczących rozliczania gazu w jednostkach energii. W konsekwencji brak jest również wymagań dotyczących analizatorów *on-line* czy urządzeń korelacyjnych, które mogą być stosowane do wyznaczania ciepła spalania gazu i których wyniki mają być podstawą do rozliczeń finansowych pomiędzy sprzedawcą a odbiorcą gazu. Brak jest również wymagań dotyczących sposobu nadzoru nad tego typu aparaturą. Wynika z tego, że żaden z aktualnych aktów prawnych nie reguluje w sposób kompleksowy kontroli analizatorów *on-line*, definiując w jasny sposób zakres oraz częstotliwość prowadzenia kontroli analizatorów różnego typu gazów palnych.

Norma PN-EN ISO 10723 kompleksowo opisuje procedurę oceny procesowych analizatorów gazu ziemnego. Jednak opisana w normie procedura nie jest pozbawiona wad. Jedną z nich jest bardzo szeroki zakres oceny, który jest w pełni uzasadniony tylko w przypadku początkowej atestacji układu analitycznego. Natomiast przy regularnych kontrolach poprawności działania układu zakres wydaje się być zbyt szeroki, gdyż przeprowadzenie całej procedury oceny poprawności działania procesowego układu analitycznego może zajmować 4–5 dni. Zarówno w przypadku inwentaryzacji wielkości emisji dwutlenku węgla, jak i w przypadku rozliczeń gazu w jednostkach energii trudno jest sobie wyobrazić wyłączenie na kilka dni układu pomiarowego pracującego w trybie *on-line*. Dodatkowo, norma ta posiada istotne – w przypadku inwentaryzacji emisji dwutlenku węgla – ograniczenia. Przede wszystkim odnosi się wyłącznie do gazów ziemnych, definiowanych jako gazy składające się głównie z metanu, które w swoim składzie mogą zawierać inne węglowodory nasycone i gazy niepalne, których skład zmienia się w zakresie składu gazu w sieci przesyłowej i dystrybucyjnej [3]. Powoduje to, że norma ta nie może mieć zastosowania do analizatorów procesowych biogazu oraz gazów syntetycznych czy rafineryjnych. Dzieje się tak dlatego, że w skład tych gazów mogą wchodzić składniki niewystępujące w gazie ziemnym, dodatkowo paliwa te z reguły charakteryzują się dużo większą zmiennością niż gaz ziemny.

Innym istotnym dokumentem z zakresu oceny poprawności działania procesowych układów analitycznych jest standard Izby Gospodarczej Gazownictwa ST-IGG-0205:2011 *Ocena jakości gazów ziemnych. Część 1: Chromatografy gazowe procesowe do analizy składu gazu ziemnego*. Standard IGG został opracowany w celu usystematyzowania i ujednolicenia wymagań, wytycznych, zaleceń oraz metod nadzoru i kontroli procesowych chromatografów gazowych, stosowanych do oceny jakości gazów ziemnych. Opisuje on wymagania dotyczące metod nadzoru i kontroli, a część zawartych w nim wytycznych została sprecyzowana tak, że może jednocześnie stanowić wytyczne do specyfikacji istotnych warunków zamówienia przy doborze nowych zestawów procesowych chromatografów gazowych [4]. Tak szeroki zakres standardu wskazuje, że ma on w swoim założeniu służyć zarówno jednostkom wykorzystującym chromatografy gazowe działające *on-line*, jak i instytucjom prowadzącym nadzór nad tego typu aparaturą.

Standard ten w kolejnych punktach określa wymagania dotyczące:

- poboru próbki,
- zakresu analitycznego, zarówno względem analizowanych składników, jak i poziomów ich stężeń,
- automatycznego wzorcowania analizatora, w tym częstotliwości wzorcowania i doboru odpowiedniej mieszaniny wzorcowej,
- okresowej kontroli układu,
- transmisji danych,
- sposobu instalacji procesowych chromatografów gazowych.

Kontrola procesowych chromatografów gazowych może być prowadzona zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 4.5 tego standardu. W ramach okresowych kontroli zestawów analizatorów procesowych, według tej procedury należy sprawdzić osiem istotnych elementów charakteryzujących układ analityczny. Część z tych elementów:

- kontrola układu poboru próbki gazu do analizy,
  - kontrola analitycznego zakresu jakościowego,
  - ocena efektywności rozdziału analitycznego,
- według omawianego standardu ocenianych jest tylko bezpośrednio po zainstalowaniu chromatografu gazowego lub po zmianie któregokolwiek z elementów układu analitycznego. Pozostałe elementy procedury analitycznej powinny być sprawdzane co najmniej raz w roku. Podczas corocznej kontroli sprawdzane są takie parametry jak:
- poprawność odtwarzania składu wzorcowej mieszaniny gazowej,
  - powtarzalność i odtwarzalność oznaczeń stężeń składników wybranych mieszanin referencyjnych,
  - poprawność wykonywania obliczeń parametrów fizykochemicznych gazów ziemnych na podstawie wyników analitycznych.

Standard ten zaleca również przeprowadzenie corocznych analiz porównawczych próbki gazu pomiędzy sprawdzanym procesowym chromatografem gazowym i laboratorium akredytowanym w zakresie kontroli jakości gazów ziemnych [4].

Standard Izby Gospodarczej Gazownictwa kładzie duży nacisk na kontrolę dokładności otrzymywanych wyników, a zakres kontroli procesowych układów analitycznych jest znacznie mniejszy niż w normie PN-EN ISO 10723:2005. Dzięki temu ocena procesowych analizatorów *on-line* może być z powodzeniem prowadzona również w przypadku analizatorów będących w użytku, bez konieczności wyłączenia ich z eksploatacji na kilka dni. Podobnie jak norma PN-EN ISO 10723:2005, tak i standard Izby Gospodarczej Gazownictwa odnosi się wyłącznie do analizy gazu ziemnego, dlatego procedury w nim opisane będą miały ograniczone zastosowanie w przypadku innych paliw gazowych stosowanych w energetyce, które są ważnym źródłem emisji dwutlenku węgla do atmosfery – co stanowi istotne ograniczenia obu tych dokumentów.

### Podsumowanie i wnioski

Analizatory procesowe gazów palnych są coraz częściej stosowane do kontroli jakości paliw gazowych, do wyznaczania parametrów energetycznych paliw, a nawet wyznaczania wskaźnika emisji dwutlenku węgla lub prowadzenia rozliczeń zużycia gazu w jednostkach energii. Mimo tak szerokiego zakresu działania, kontrola metrologiczna tego typu urządzeń nie jest w Polsce uregulowana w sposób właściwy. Brak jest odpowiednich zapisów w prawie, które usankcjonowałyby sposób, częstotliwość i zakres kontroli, którą powinny być objęte procesowe analizatory gazu ziemnego oraz innych gazów palnych.

Analizując dokumenty dotyczące sposobu prowadzenia oceny poprawności działania procesowych układów analitycznych, można zauważyć różne podejścia do prowadzenia takiej oceny. W normie PN-EN ISO 10723 podany jest bardzo szeroki zakres oceny poprawności działania procesowego analizatora gazu ziemnego, jednak zapisy tej normy nie są pozbawione wad. Pierwszą z nich jest zbyt szeroki zakres oceny, który jest praktycznie niewykonalny w przypadku analizatora włączonego do użytku. Według punktów zawartych w normie nie przeprowadza się również oceny dokładności badanego analizatora, np. poprzez wykonanie analizy cer-

tyfikowanej mieszaniny wzorcowej lub przeprowadzenie porównań międzylaboratoryjnych. Brak sprawdzenia tak istotnego punktu, jakim jest dokładność analizatora wydaje się być istotną wadą, szczególnie, że dokładność jest parametrem, który najbardziej interesuje użytkowników analizatora procesowego. Zupełnie inne podejście do oceny procesowych analizatorów prezentuje standard Izby Gospodarczej Gazownictwa ST-IGG-0205:2011. W tym dokumencie największy nacisk położony jest na sprawdzenie dokładności działania

procesowego analizatora gazu. Takie podejście pozwala znacznie skrócić procedurę oceny. Można ją przeprowadzić nawet w przypadku analizatorów będących już w użyciu, jednak procedura ta może być niewystarczająca do określenia niepewności układu analitycznego. Należy również podkreślić, że oba wymienione dokumenty mają zastosowanie wyłącznie do analizatorów gazu ziemnego i nie mogą być stosowane w przypadku analizatorów innych gazów palnych, często wykorzystywanych w energetyce.

## Literatura

- [1] Schuster T., Bogucki A.: *Trzy lata monitoringu parametrów cieplnych gazu ziemnego w krajowym systemie dystrybucyjnym*. „Nafta-Gaz” 2011, nr 12, s. 909–919.
- [2] Schuster T., Bogucki A.: *Monitoring parametrów cieplnych gazu ziemnego w systemach dystrybucyjnych w kontekście rozliczeń energetycznych*. „Nafta-Gaz” 2012, nr 9, s. 623–630.
- [3] PN-EN ISO 10723:2005 *Gaz ziemny – Ocena działania procesowych układów analitycznych*.
- [4] ST-IGG-0205:2011 *Ocena jakości gazów ziemnych. Część 1: Chromatografy gazowe procesowe do analizy składu gazu ziemnego*.
- [5] *Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 26 września 2007 roku w sprawie sposobu obliczania danych podanych we wniosku o wydanie świadectwa pochodzenia z kogeneracji oraz szczegółowego zakresu obowiązku uzyskania i przedstawiania do umorzenia tych świadectw, uiszczania opłaty zastępczej i obowiązku potwierdzania danych dotyczących ilości energii elektrycznej wytworzonej w wysokosprawnej kogeneracji* (Dz.U. z 2007 roku nr 185, poz. 1314).
- [6] *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 12 września 2008 roku w sprawie sposobu monitorowania wielkości emisji substancji objętych wspólnotowym systemem handlu uprawnieniami do emisji* (Dz.U. z 2008 roku nr 183, poz. 1142).
- [7] *Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 2 lipca 2010 roku w sprawie szczegółowych warunków funkcjonowania systemu gazowego* (Dz.U. z 2010 roku nr 133, poz. 891).

Mgr Jadwiga HOLEWA – absolwentka Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, kierunek – ochrona środowiska. Pracuje w Zakładzie Ochrony Środowiska Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie. Zajmuje się tematyką dotyczącą ochrony środowiska w górnictwie nafty i gazu, w tym ograniczeniem emisji gazów cieplarnianych oraz pomiarami jakości gazu ziemnego i biogazu.



Mgr Magdalena SZLĘK – absolwentka Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, kierunek: Ochrona Środowiska. Pracownik Zakładu Ochrony Środowiska Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie. Bierze udział w pracach na rzecz oceny stanu środowiska oraz ograniczenia negatywnego wpływu działalności górnictwa naftowego i gazownictwa na środowisko naturalne.