

Anna Huszał

Instytut Nafty i Gazu, Oddział Warszawa

Wykorzystanie pomiarów on-line stężenia THT do celów rozliczeń usługi nawaniania

Nawanianie paliw gazowych, zgodnie z obowiązującymi regulacjami prawnymi, stanowi jeden ze standardów jakościowych paliw gazowych. Bezwonne lub odznaczające się słabym zapachem paliwa gazowe przed wprowadzeniem do sieci gazowej średniego i niskiego ciśnienia muszą być poddane procesowi nawonienia w celu zapewnienia bezpieczeństwa ich użytkowania. Obowiązuje zasada, że stężenie środka nawaniającego w miejscu jego dozowania powinno być tak dobrane, aby zagwarantować końcowemu odbiorcy intensywność zapachu gazu w stopniu ostrzegawczym.

Należy podkreślić, że wszystkie zalecenia prawne i wymogi normatywne są zgodne co do tego, że parametrem określającym jakość paliw gazowych w sieci dystrybucyjnej jest intensywność zapachu gazu, a nie stosowana zastępczo zawartość środka nawaniającego w gazie. Zalecane jest wykonywanie pomiarów poziomu nawonienia gazów metodami odorymetrycznymi, które mogą zostać zastąpione pomiarami stężenia środka nawaniającego w gazie pod warunkiem, że dla danego rodzaju gazu istnieje udokumentowana zależność pomiędzy intensywnością zapachu gazu a zawartością w nim środka nawaniającego.

Jednakże w przypadku rozliczania usługi nawaniania paliw gazowych na mocy stosowanych umów o świadczenie usługi nawaniania to właśnie stężenie środka nawaniającego w gazie jest najbardziej miarodajnym parametrem potwierdzającym właściwą realizację usługi.

Z uwagi na fakt, że pomimo powszechnego już stosowania analizatorów chromatograficznych pracujących w trybie on-line w systemach kontroli procesu nawonienia paliw gazowych (od 2006 roku) uzyskane przy ich użyciu wyniki stosunkowo rzadko stanowią podstawę ww. rozliczeń, celowym jest przeanalizowanie uregulowań prawnych odnoszących się do przedmiotowego zagadnienia.

Najważniejszym aktem prawnym określającym jakość paliw gazowych jest ustawa Prawo energetyczne, która nakłada na wszystkich uczestników rynku gazu obowiązek dotrzymania jego odpowiednich wymagań jakościowych, w tym m.in. prowadzenia kontroli parametrów stanowiących o jego jakości. Kontrolę jakości paliw gazowych określają szczegółowo krajowe rozporządzenia, instrukcje ruchu i eksploatacji sieci gazowych oraz taryfa dla usług przesyłania paliw gazowych, zatwierdzana przez prezesa Urzędu Regulacji Energetyki.

Podstawowym aktem prawnym określającym specyfikację parametrów jakościowych krajowych gazów ziemnych jest rozporządzenie ministra gospodarki w sprawie szczegółowych warunków funkcjonowania systemu gazowego [6]. W kwestii nawaniania paliw gazowych oraz jego kontroli rozporządzenie to ustala, że jednym z podstawowych parametrów jakościowych paliw gazowych przesyłanych sieciami dystrybucyjnymi jest intensywność zapachu gazu, która powinna być kontrolowana co najmniej raz na dwa tygodnie (według § 38.3, rozdział 8 rozporządzenia [6]).

Rozdział 4 rozporządzenia [6] (*Warunki świadczenia usług przesyłania, dystrybucji, magazynowania paliw gazowych i skraplania gazu ziemnego, prowadzenia ruchu sieciowego i eksploatacji sieci oraz korzystania z systemu gazowego i połączeń międzysystemowych*) szczegółowo określa warunki świadczenia usługi przesyłania i dystrybucji paliw gazowych przez przedsiębiorstwa energetyczne. Zgodnie z zapisami tego rozdziału każde przedsiębiorstwo energetyczne prowadzące działalność w zakresie przesyłania lub dystrybucji paliw gazowych ma obowiązek świadczenia usług z zapewnieniem parametrów jakościowych paliw, sprecyzowanych w ww. § 38, na warunkach określonych w stosownej koncesji, taryfie, umowie o świadczenie usług przesyłania i dystrybucji paliw gazowych

oraz w instrukcji ruchu i eksploatacji sieci gazowych. Przedsiębiorstwo energetyczne ma również obowiązek prowadzenia bieżącej kontroli parametrów jakościowych gazu w sposób umożliwiający prawidłowe rozliczenie użytkowników systemu gazowego (§ 39, rozdział 7 rozporządzenia [6] *Warunki współpracy między operatorami systemów gazowych, w tym z innymi przedsiębiorstwami energetycznymi, w zakresie prowadzenia ruchu sieciowego oraz postępowanie w sytuacjach awaryjnych*).

Dokumentem precyzującym warunki i rozliczenie usług przesyłania paliw gazowych (w tym również usługi nawaniania gazu), do którego m.in. odsyła rozporządzenie ministra gospodarki w sprawie szczegółowych warunków funkcjonowania systemu gazowego [6], jest zatwierdzona na ustalone okresy taryfa dla usług przesyłania paliw gazowych.

Zgodnie z obowiązującą od 1 sierpnia 2011 r. taryfą dla usług przesyłania paliw gazowych nawanianie gazu jest usługą odpłatną, wchodzącą w zakres tzw. usług dodatkowych, wykonywanych przez operatora sieci przesyłowej na zamówienie. Według zapisów taryfy sposób rozliczenia usługi, z uwzględnieniem zasad jej realizacji oraz ustalania poziomu nawonienia, określony powinien być w odpowiednich umowach o świadczenie usługi nawaniania paliwa gazowego. W umowach tych strony określają warunki techniczne prowadzenia kontroli nawonienia paliw gazowych, stanowiącej podstawę rozliczenia usługi, takie jak: zasady potwierdzania tzw. wykonanego poziomu nawonienia (przyjmowanego jako stężenie środka nawaniającego w gazie), miejsca poboru próbki nawonionego paliwa gazowego, tolerancja poziomu nawonienia w punkcie odbioru nawonionego paliwa gazowego, liczba kontrolnych pomiarów stężenia nawoniacza, sposób kontroli poziomu nawonienia, metoda pomiaru wraz z zasadami interpretacji wyników pomiarów stężenia środka nawaniającego w paliwie gazowym itp. Zatem przytoczona taryfa (zgodnie z jej punktem 8.1.3), podobnie jak przepisy prawne [6], nie precyzuje właściwej metody pomiaru stężenia środka nawaniającego w gazie, którego wynik stanowić ma podstawę rozliczania usługi nawaniania paliw gazowych, odsyłając do stosownych umów zawieranych przez dostawcę i odbiorcę tej usługi.

Kolejnymi dokumentami określającymi jakość gazów ziemnych, w tym również odpowiednie ich nawonienie, są normy od PN-C-04750:2011 do PN-C-04753:2011 [1–4].

Norma PN-C-04751:2011 [2] określa podstawowe wielkości stosowane w ocenie jakości gazu ziemnego doprowadzanego do odbiorców, ze wskazaniem metod pomiarowych i obliczeniowych służących do wyznaczania

wartości tych wielkości. Zgodnie z zapisami normy jedną z wielkości zalecanych do oceny jakości gazu w sieci przesyłowej jest zawartość środka nawaniającego (jeżeli nawanianie prowadzi się w sieci przesyłowej), a adekwatną wielkością określającą jakość gazu dostarczanego odbiorcom z sieci dystrybucyjnej jest intensywność jego zapachu. Intensywność zapachu gazu należy określać węchowco, dla mieszaniny gazu z powietrzem, w której stężenie gazu wynosi 20% jego dolnej granicy wybuchowości. Z kolei oznaczenia zawartości środka nawaniającego w gazie należy wykonywać metodami opisanymi w normie PN-EN ISO 19739:2010 [5]. Norma PN-C-04751:2011 [2] dopuszcza stosowanie także innych metod pomiaru stężenia środka nawaniającego, pod warunkiem że niepewność uzyskanych za ich pomocą wyników nie będzie większa niż ta, którą obarczone są wyniki otrzymane przy zastosowaniu metod opisanych normą [5], a stosowane analizatory będą regularnie wzorcowane.

Zgodnie z zapisami ww. normy [2] jakość gazu należy poddawać ocenie regularnie, z częstotliwością dobraną na podstawie wyznaczonej metodami statystycznymi zmienności wielkości charakteryzujących jakość gazu lub zawsze wtedy, gdy mogła nastąpić istotna zmiana jakości gazu.

Norma PN-C-04751:2011 [2] przy wskazywaniu kryteriów wyboru wielkości umożliwiających ocenę jakości gazu nie odnosi się niestety do rozporządzeń prawnych, pozostawiając dobrowolność ich wyboru wykonującym pomiary i uzależniając dobór tych wielkości przeznaczeniem oceny (pkt 5.3 normy [2]).

Zgodnie z zapisami normy PN-C-04752:2011 [3] „jakość gazu ziemnego dostarczanego z sieci przesyłowej do sieci dystrybucyjnej powinna być zgodna z wymaganiami określonymi w PN-C-04753 z wyłączeniem wymagań dotyczących nawaniania, w przypadku, gdy nawanianie gazu prowadzone jest przez operatora systemu dystrybucyjnego”.

Z kolei norma PN-C-04753:2011 [4] podaje wymagania w stosunku do jakości paliw gazowych dostarczanych odbiorcom komunalnym i domowym oraz wartości parametrów charakteryzujących jakość gazów ziemnych stosowanych w przemyśle. W stosunku do poziomu nawonienia paliw gazowych norma ta określa, że nawonienie gazu dostarczanego odbiorcom z sieci dystrybucyjnej powinno umożliwić wykrycie jego niekontrolowanych wpływów z sieci, instalacji i urządzeń gazowych.

Szczegółowe wymagania dla poszczególnych parametrów dotyczących jakości gazu dostarczanego odbiorcom z sieci dystrybucyjnej podano w tabelicy 1 normy PN-C-04753:2011 [4]. Zgodnie z danymi przedstawionymi w tej

tabeli parametrem gwarantującym odpowiednie nawonienie paliw gazowych jest intensywność zapachu gazu, określana węchowo. Norma PN-C-04753:2011 [4] dopuszcza możliwość zastąpienia pomiarów odorymetrycznych zapachu gazu pomiarami stężenia środka nawaniającego w gazie tylko wówczas, gdy dla danego rodzaju gazu istnieje znana i udokumentowana korelacja pomiędzy intensywnością zapachu gazu a stężeniem środka nawaniającego oraz gdy badania intensywności zapachu gazu u odbiorców prowadzi się z częstotliwością nie mniejszą niż raz na 14 dni.

Przytoczone powyżej regulacje prawne oraz zapisy normatywne zgodnie potwierdzają, że parametrem świadczącym o odpowiednim poziomie nawonienia paliw gazowych jest intensywność ich zapachu, którą można określić jedynie metodą węchową. Jest to metoda jednak na tyle subiektywna i trudna do stosowania w rutynowych kontrolach, że w krajowym gazownictwie przy kontrolnych pomiarach poziomu nawonienia zastępuje się ją analitycznymi metodami pomiaru stężenia środka nawaniającego w gazie. Należy przy tym podkreślić, że zarówno przepisy prawne, jak również wymogi normatywne dotyczące prowadzenia kontroli paliw gazowych odnoszą się jedynie do częstotliwości wykonywania pomiarów kontrolnych, nie narzucając wymagań co do jakości ich wykonania, takich jak dokładność czy precyzja pomiaru.

Istniejące i stosowane w praktyce gazowniczej instrumentalne metody pomiaru stężenia środka nawaniającego w gazie można sklasyfikować pod względem typu aparatury pomiarowej, sposobu prowadzenia pomiaru czy stosowanych sposobów detekcji. Z punktu widzenia praktycznych zastosowań rozróżnić należy metody, w których próbkę wprowadza się do układu pomiarowego automatycznie w sposób ciągły, i metody, w których próbki wprowadza się do układu pomiarowego innymi sposobami w ustalonym reżimie czasowym.

Pomiary zawartości środka nawaniającego w gazie przy użyciu metod analizy instrumentalnej, których celem jest dostarczenie ilościowych informacji o przebiegu procesu nawaniania, można podzielić na następujące kategorie, uwzględniając sposób prowadzenia pomiaru:

- pomiary w trybie off-line, do których zaliczyć należy pomiary laboratoryjne wykonywane z dala od miejsca poboru próbeki,
- pomiary w trybie at-line, związane z wprowadzeniem próbki do urządzenia pomiarowego umiejscowionego poza punktem jej poboru, bez transportu próbki do laboratorium; pomiary te mogą być wykonywane z użyciem przyrządów pomiarowych przenośnych lub przewoźnych,

- pomiary w trybie on-line, których szczególnym przypadkiem jest monitoring (tj. analiza procesowa); pomiary te związane są z wykonywaniem analizy w trakcie prowadzenia procesu przez urządzenia pomiarowe zainstalowane na stałe w miejscu pobierania próbek (tzw. warunki obiektowe).

Zarówno pomiary wykonywane w trybie off-line, jak i at-line wykonywane są okresowo, a wynik pomiaru jest pomiarem wyrwykowym w procesie okresowej kontroli nawaniania paliw gazowych. Z kolei pomiary w trybie on-line mogą być wykonywane w sposób ciągły bezpośrednio w strumieniu przepływającego gazu. Urządzenia pracujące w trybie on-line pracują w czasie rzeczywistym w cyklu całodobowym, dając możliwość prowadzenia stałej i bieżącej kontroli procesu nawaniania.

Wymagania w stosunku do dokładności pomiaru stężenia środka nawaniającego w gazie ustalają wewnętrzne procedury przedsiębiorstw prowadzących kontrolę oraz wspomniane powyżej stosowne umowy o świadczenie usługi nawaniania paliwa gazowego, zgodnie z którymi podstawą rozliczeń świadczonych usług nawaniania jest dawka nawonienia określana/mierzona w punkcie odbioru gazu z systemu przesyłowego.

Z drugiej jednak strony zgodnie z zapisami normatywnymi [2], dopuszczającymi pomiar stężenia środka nawaniającego w gazie w celu oceny jakości gazu w sieci przesyłowej, oznaczenia stężenia nawaniacza należy prowadzić zgodnie z wymaganiami normy PN-EN ISO 19739:2010 [5], tj. metodami chromatograficznymi. Jak wspomniano powyżej, oznaczenia te można wykonać również innymi metodami, pod warunkiem że niepewność uzyskanych wyników nie będzie gorsza niż w przypadku stosowania metod określonych w normie [5]. Zatem wymagania metrologiczne w stosunku do dokładności pomiarów stężenia środka nawaniającego w gazie powinny być sprecyzowane w umowie zawieranej pomiędzy podmiotami rozliczającymi usługę nawaniania paliw gazowych, z uwzględnieniem wymogów stawianych pomiarom kontrolnym jakości paliw gazowych w sieci przesyłowej oraz paliw dostarczanych z sieci przesyłowej do sieci dystrybucyjnej. Należy przy tym podkreślić, że w tym ostatnim przypadku, mimo iż przedmiotowa norma [4] dopuszcza pod pewnymi warunkami możliwości zamiennego stosowania pomiarów intensywności zapachu gazu oraz pomiarów stężenia nawaniacza w gazie, to jednak nie precyzuje sposobu ani metody wykonywania tych pomiarów.

Z uwagi na konieczność zapewnienia podobnej dokładności pomiarów kontrolnych stężenia środka nawaniającego przy doborze urządzeń pomiarowych przeznaczonych do

ich wykonywania należy uwzględnić urządzenia charakteryzujące się zbliżoną lub taką samą klasą dokładności. Oznacza to, że dopuszczalne jest stosowanie przyrządów pomiarowych pozwalających na wykonywanie pomiarów stężenia środka nawaniającego w gazie w trybie off-line (pomiar laboratoryjne), at-line oraz on-line (urządzenia procesowe), o ile charakteryzują się one podobną klasą dokładności, a pomiar wykonywany jest metodą chromatografii gazowej (zgodnie z wymogami normy [5]).

W przypadku analizatorów procesowych, pracujących obecnie w warunkach obiektowych i wykonujących pomiar stężenia środka nawaniającego w paliwach gazowych w trybie on-line, wykorzystuje się tę samą metodę analityczną co w aparaturze laboratoryjnej, tzn. metodę chromatografii gazowej z detektorami uniwersalnymi (TCD) lub specyficznymi dla związków siarki (np. FPD, ED), co odpowiada wymogom normy PN-EN ISO 19739:2010 [5]. Dokładność i precyzja tych urządzeń nie odbiega znacząco od przyrządów pomiarowych stosowanych w laboratoriach.

Stosowane w praktyce gazowniczej chromatograficzne analizatory procesowe posiadają wbudowane, niezależne systemy wzorcujące, pozwalające na wykonywanie pomiarów kalibracyjnych (autokalibracja) okresowo lub każdorazowo przed pomiarem właściwym. Jednakże dla kontroli właściwej pracy urządzeń procesowych niezbędne jest również wykonywanie okresowych pomiarów porównawczych przy użyciu przyrządów referencyjnych. W procesie tym wyniki z analiz procesowych są zwykle porównywane z wynikami oznaczeń laboratoryjnych. Należy zaznaczyć, że porównaniom powinno poddawać się jedynie wyniki otrzymane dla tej samej próbki (odtworzalne warunki poboru i ten sam skład badanej próbki) w czasie trwania procesu (warunki ruchowe). Celowym jest więc przeprowadzanie porównań na zasadzie pomiarów równoległych, wykonywanych w miejscu instalacji sprawdzanego analizatora procesowego (w tzw. potocznie warunkach obiektowych).

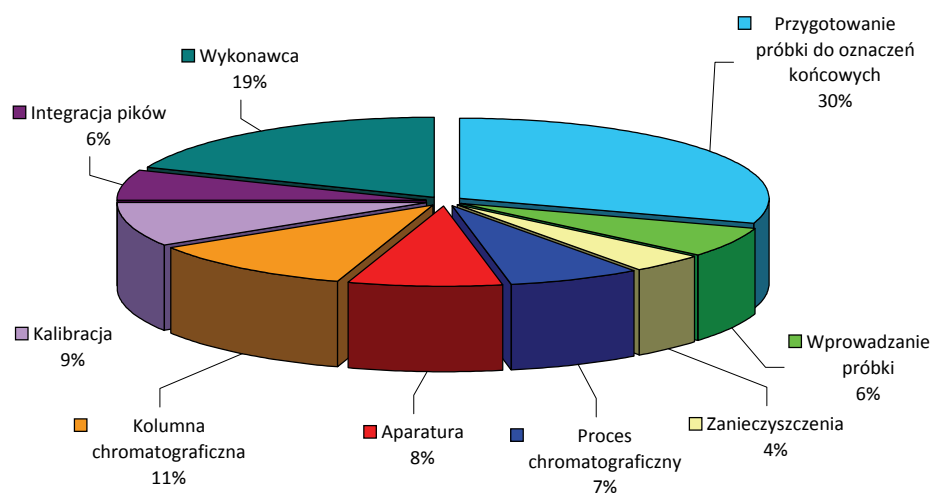
Rozbieżności pomiędzy wynikami oznaczeń wykonanych z użyciem analizatorów procesowych, pracujących w trybie on-line, a wynikami uzyskanymi przy pomocy aparatury laboratoryjnej najczęściej związane są ze sposobem pobierania próbek do analizy.

Podstawowe zadanie analityka, będące podstawą rzetelnej analizy, to pobór próbki reprezentatywnej dla badanego obiektu lub medium, tj. próbki charakteryzującej się takim samym składem co materiał lub medium, z którego została pobrana.

Przy wykonywaniu rutynowych analiz stężenia środka nawaniającego w gazie, związanych z ręcznym poborem próbki (tj. analiz wykonywanych w trybie off-line lub at-line), mogą wystąpić następujące źródła błędów, mogących znacząco wpłynąć na końcową niepewność wyniku analizy:

- błąd sposobu poboru próbki,
- błędy operacyjne (związane z przenoszeniem, przechowywaniem, przetwarzaniem próbki),
- błąd metody pomiaru,
- błędy pomiarowe (przyrządy pomiarowe, temperatura, ciśnienie itp.),
- błędy osobowe.

Udział poszczególnych etapów procedury analitycznej w błędach popełnianych przy analizie próbek w oparciu o metodyki wykorzystujące techniki chromatograficzne jest następujący [7]:



Rys. 1. Udział poszczególnych etapów procedury analitycznej w błędach analiz chromatograficznych

Należy podkreślić, że w pomiarach związanych z poborem i/lub transportem próbki (prowadzonych w trybie off-line oraz at-line) dokładność wyniku uwarunkowana jest w zasadniczym stopniu dokładnością etapu pobrania i przygotowania próbki do analizy. Analizowana próbka powinna być reprezentatywna dla całego strumienia gazu, a zarazem dostarczona do urządzenia pomiarowego z jak najmniejszą zwłoką czasową, co przekłada się na zmianę jej składu i czystość. Naprzeciw temu zagadnieniu wychodzą pomiary wykonywane w sposób on-line. Jednak także i w przypadku tego rodzaju pomiarów właściwe

pobranie próbki jest bardzo istotne dla uzyskania prawidłowego wyniku analizy. Z tego względu analizatory on-line wyposażone są zwykle w odpowiednio zaprojektowane i wykonane układy pobierania próbek (moduł i linia poboru), które w warunkach minimalnego nadzoru i obsługi zapobiegają zmianom składu próbki. Do parametrów, których utrzymanie jest niezwykle istotne (dla zagwarantowania poprawności wyniku pomiaru) przy

pobieraniu próbki do analizatora, należą przede wszystkim temperatura, ciśnienie, zawartość wilgoci, zapylenie czy zawartość zawiesin w gazie. Bardzo ważny jest również odpowiedni dobór właściwych miejsc poboru próbki. Punkt poboru powinien bowiem zapewniać próbkę istotną statystycznie, co dotyczy wszystkich pomiarów stężenia środka nawaniającego w gazie, niezależnie od sposobu ich wykonywania.

Podsumowanie

W ostatnich latach na popularności zyskują urządzenia pomiarowe mogące pracować w warunkach obiektowych, przystosowane do przekazywania wyników pomiarów zdalnie, w czasie rzeczywistym. Także w Polsce obserwuje się coraz powszechniejsze stosowanie w systemie gazowniczym chromatograficznych analizatorów on-line, dedykowanych pomiarom stężenia tetrahydrotiofenu w gazie, co pozwala stwierdzić, że wraz z rozwojem techniki i rosnącymi potrzebami współczesna kontrola nawaniania paliw gazowych powoli wchodzi w fazę

zdalnego monitorowania. Z uwagi na fakt, że pomiar automatyczny w trybie on-line jest ważnym elementem prowadzenia i monitorowania procesu nawaniania paliw gazowych, a jakość uzyskiwanych wyników pomiarów, przy zachowaniu przedstawionych powyżej warunków, może być porównywalna z jakością wyniku uzyskanego w warunkach laboratoryjnych, pomiary prowadzone w systemie on-line mogą być wykorzystywane do celów rozliczeń usługi nawaniania. Przemawia za tym również brak przeciwwskazań prawnych.

Literatura

- [1] PN-C-04750 *Paliwa gazowe. Klasyfikacja, oznaczenia i wymagania.*
- [2] PN-C-04751 *Gaz ziemny. Ocena jakości.*
- [3] PN-C-04752 *Gaz ziemny. Jakość gazu w sieci przesyłowej.*
- [4] PN-C-04753 *Gaz ziemny. Jakość gazu dostarczanego odbiorcom z sieci dystrybucyjnej.*
- [5] PN-EN ISO 19739:2010 *Gaz ziemny. Oznaczanie związków siarki metodą chromatografii gazowej.*
- [6] *Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 2 lipca 2010 r. w sprawie szczegółowych warunków funkcjonowania systemu gazowego* (Dz.U. z 2010 r. Nr 133, poz. 891).
- [7] www.pg.gda.pl/chem/Dydaktyka/Analityczna/BASICS/CHAnWstS.pdf, dostęp: luty 2012 r.



Dr Anna HUSZAŁ – adiunkt, doktor nauk chemicznych, kierownik Zakładu Nawaniania Paliw Gazowych INiG, Oddział Warszawa. Studia magisterskie i doktorskie o specjalności chemia organiczna ukończyła na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Specjalizuje się w zagadnieniach dotyczących problematyki nawaniania paliw gazowych.