Energetyka i Ekologia
Jedna kolumna działu jest dotowana przez WFOŚiGW w Katowicach

Piotr Burmistrz, Krzysztof Kogut
Akademia Górniczo-Hutnicza,
Wydział Energetyki i Paliw

Wiarygodność monitorowania emisji ditlenku węgla z procesów spalania paliw[1)]

Reliability of monitoring coal dioxide emission coming from the fuels combustion process

„Decyzja Komisji Europejskiej nr 2007/589/WE z dnia 18 lipca 2007 roku ustanawiająca wytyczne dotyczące monitorowania i sprawozdawczości w zakresie emisji gazów cieplarnianych zgodnie z dyrektywą 2003/87/WE Parlamentu Europejskiego i Rady" [1] oraz dokument wykonawczy w postaci Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 12 września 2008 roku w sprawie sposobu monitorowania wielkości emisji substancji objętych wspólnotowym systemem handlu uprawnieniami do emisji [2] obligują operatorów instalacji prowadzących obliczenia wielkości emisji ditlenku węgla, do identyfikacji głównych źródeł niepewności wielkości wyznaczanych w procesie monitorowania i na tej podstawie potwierdzenia spełnienia wymagań odnośnie poziomów dokładności. Innymi słowy wszystkie pomiary i obliczenia bilansowe wykorzystywane w procesie monitorowania muszą zostać uwiarygodnione poprzez oszacowanie ich niepewności.

Podany wynik pomiaru (badania) jest kompletny i wiarygodny, gdy zawiera zarówno wartość wielkości zmierzonej, jak i niepewność pomiaru, związaną z uzyskanym wynikiem. Niepewność pomiaru jest parametrem związanym z wynikiem pomiaru charakteryzującym rozrzut wartości, które można w uzasadniony sposób przypisać wielkości mierzonej i świadczy o jakości uzyskanego wyniku. Niepewność wyniku pomiaru odzwierciedla brak dokładnej znajomości wartości wielkości mierzonej. Dokładna znajomość wartości wielkości mierzonej wymaga nieskończonej ilości informacji. Zjawiska wpływające na niepewność, a tym samym na fakt, że wyniku pomiaru nie można wyrazić za pomocą jedynej wartości, są nazywane źródłami niepewności pomiaru [3, 4].

W artykule dokonano opisu stosowanych metodyk monitorowania emisji CO_2 w procesach spalania paliw stałych (głównie węgla kamiennego) i paliw gazowych (gaz ziemny, gaz koksowniczy, gaz wielkopiecowy) oraz sposobów szacowania niepewności zestawu danych raportowanych w ramach Wspólnotowego Systemu Handlu Uprawnieniami do Emisji. Przedstawiono również zależność wartości niepewności: zużycia paliwa w jednostkach energii, wartości opałowej paliwa, zawartości pierwiastka C w paliwie, wskaźnika emisji ditlenku węgla, wielkości emisji CO_2 w zależności od częstotliwości pobierania próbek i stosowanych narzędzi pomiarowych.

Metodyka monitorowania emisji ditlenku węgla

Wielkość emisji CO_2 pochodzącą z procesu spalania paliw, zgodnie z dokumentami [1, 2], oblicza się za pomocą następującego wzoru:

$$E_{CO_2} = Z_Q \cdot WE_{CO_2} \cdot W_{utl} \tag{1}$$

gdzie:
- E_{CO_2} – wielkość emisji CO_2 w okresie rozliczeniowym (najczęściej jest to rok), Mg CO_2/rok,
- Z_Q – ilość zużytego paliwa wyrażona w postaci zawartości energii (wartości opałowej paliwa), TJ/rok,
- WE_{CO_2} – wskaźnik emisji CO_2 w odniesieniu do jednostki energii (wartości opałowej) zawartej w paliwie, Mg CO_2/TJ,
- W_{utl} – współczynnik utlenienia paliwa [-].

Zużycie paliwa wyrażone w postaci zawartości energii chemicznej (wartości opałowej) oblicza się ze wzoru:

$$Z_Q = Z \cdot Q_i^r \quad \text{(dla paliw stałych)} \tag{2}$$

$$Z_Q = Z \cdot H_i \quad \text{(dla paliw gazowych)} \tag{3}$$

gdzie:
- Z – zużycie paliwa w okresie rozliczeniowym, w Mg/rok, dla paliw stałych lub w m^3/rok dla paliw gazowych,
- Q_i^r – wartość opałowa paliwa stałego w stanie roboczym, TJ/Mg,
- H_i – wartość opałowa paliwa gazowego, TJ/m^3.

1) Publikacja została przygotowana w ramach pracy statutowej AGH nr 11.11.210.172

Zużycie paliwa, w przypadku paliw gazowych, określa się na podstawie pomiaru ilości spalanego gazu za pomocą układów zwężkowych lub za pomocą przepływomierzy turbinowych. Natomiast zużycie węgla kamiennego jest określane metodą bezpośrednią poprzez zastosowanie np. automatycznych wag przenośnikowych. Niektórzy operatorzy instalacji określają zużycie węgla kamiennego metodami bilansowymi, wykorzystując w tym celu następujące równanie bilansowe:

$$Z = D + \Delta S = D + \left(S_p - S_k\right) \tag{4}$$

gdzie:

D – wielkość dostaw węgla w okresie rozliczeniowym, która jest określana na podstawie ważenia wagami kolejowymi u dostawcy lub odbiorcy, Mg/rok,

ΔS – zmiana stanu zapasów węgla na składowisku w ciagu okresu rozliczeniowego, Mg,

S_p, S_k – masa węgla na składowisku, odpowiednio na początku i na końcu okresu rozliczeniowego, Mg.

Ze względu na sposób składowania węgla, który w warunkach polskich jest magazynowany na składowiskach otwartych, obliczenie masy składowanego węgla odbywa się na podstawie wyników obmiaru geodezyjnego i pomiaru ciężaru objętościowego węgla na składzie. Masa zapasów węgla obliczana jest ze wzoru:

$$S = V \cdot \gamma \tag{5}$$

gdzie:

V – objętość składowanego węgla (objętość zwałów, na których jest składowany węgiel), m^3,

γ – średni ciężar objętościowy składowanego węgla, Mg/m^3.

Wskaźnik emisji ditlenku węgla ze spalania paliw wyraża się zazwyczaj w Mg wyemitowanego CO_2 w odniesieniu do jednostki wartości opałowej paliwa i jego wielkość oblicza się ze wzoru:

$$WE_{CO_2} = \frac{3{,}664 \cdot C}{Q_i^r} \quad \text{lub} \quad WE_{CO_2} = \frac{3{,}664 \cdot C}{H_i} \tag{6}$$

gdzie:

3,664 – współczynnik stechiometryczny przemiany chemicznej pierwiastka C na CO_2, Mg CO_2/Mg C,

C – zawartość pierwiastka C w spalanym paliwie, Mg C/m^3 lub Mg C/Mg.

Dla węgla kamiennego oznaczenie zawartości pierwiastka C i wartości opałowej odbywa się na podstawie badania laboratoryjnego tych parametrów w próbkach pobranych z określonej partii węgla. Sposób postępowania w tym zakresie opisują odpowiednie normy [5-7], zaś znaczenie pobrania reprezentatywnej próbki z partii węgla kamiennego dla wiarygodności uzyskanych wyników został opisany w kilku publikacjach [8, 9].

W przypadku paliw gazowych określenie zawartości pierwiastka C i wartości opałowej odbywa się na podstawie wyznaczenia składu gazu metodami chromatograficznymi. Zawartość pierwiastka C w gazie można obliczyć z następującego wzoru:

$$C = \frac{12 \cdot 10^{-5}}{22{,}42} \cdot \sum_{i=1}^{n} X_i \cdot l_i \tag{7}$$

gdzie:

X_i – zawartość *i*-tego składnika w paliwie gazowym, % vol.

l_i – liczba atomów pierwiastka C w *i*-tym składniku paliwa gazowego.

Wartość opałowa paliw gazowych jest obliczana, jako wielkość addytywna, na podstawie wyznaczonego składu gazu i przyjętych z tablic termodynamicznych wartości opałowych poszczególnych składników.

Wartości współczynnika emisji ditlenku węgla, jak również wartości opałowe mogą być przyjmowane jako wartości referencyjne publikowane przez IPCC [10, 11]. Wartości referencyjne dla wybranych paliw, na przestrzeni lat 2004-2009 zostały zamieszczone w tabeli 1.

Tabela 1

Referencyjne wartości wskaźników emisji i wartości opałowych dla wybranych paliw w latach 2004-2007 [12-15]

Rodzaj paliwa		Jednostka	Rok			
			2004	2005	2006	2007
węgiel kamienny	WO*	MJ/kg	21,35	21,55	21,30	21,10
	WE*	Mg CO_2/TJ	95,29	94,85	94,13	94,42
gaz koksowniczy	WO	MJ/m^3	17,03	38,7**	17,49	17,60
	WE	Mg CO_2/TJ	48,57	47,43	47,43	47,43
gaz ziemny wysokometanowy	WO	MJ/m^3	36,79	48,0**	36,09	35,96
	WE	Mg CO_2/TJ	52,69	55,82	55,82	55,82
gaz ziemny zaazotowany	WO	MJ/m^3	27,71	–	25,91	26,23
	WE	Mg CO_2/TJ	54,73	–	55,82	55,82
gaz wielkopiecowy	WO	MJ/m^3	4,00	2,47**	3,33	3,36
	WE	Mg CO_2/TJ	225,39	240,79	240,79	240,79

* WO – wartość opałowa, WE – wskaźnik emisji CO_2

** jednostka MJ/kg

Wartość współczynnika utlenienia paliwa może być przyjęta jako równa 1, co się stosuje w przypadku monitorowania emisji ze spalania paliw gazowych. Natomiast zastosowanie tej wartości dla węgla kamiennego powoduje nieuzasadnione zawyżenie raportowanej emisji ditlenku węgla w stosunku do jej faktycznej wartości. Dlatego też operatorzy instalacji spalających węgiel kamienny powinni wyznaczać rzeczywistą wartość współczynnika utlenienia na podstawie bilansu pierwiastka C w spalanym węglu, w odpadach paleniskowych (żużel, popioły lotne) i gazach spalinowych. Przeprowadzenie takiego bilansu pozwala na obliczenie wartości współczynnika utleniania z następującego wzoru:

$$W_{utl} = 1 - \frac{A^r_{wk} \cdot k}{C^r_{wk}} \cdot \left[x \cdot \frac{C^d_p}{100 - C^d_p} + y \cdot \frac{C^d_z}{100 - C^d_z} \right] \quad (8)$$

gdzie:

A^r_{wk} – zawartość popiołu w węglu kamiennym, w stanie roboczym, %,

C^r_{wk} – zawartość pierwiastka C w węglu kamiennym, w stanie roboczym, %,

k – współczynnik kontrakcji popiołu,

x – udział popiołu lotnego w całej ilości odpadów paleniskowych,

y – udział żużla w całej ilości odpadów paleniskowych,

C^d_p – zawartość pierwiastka C w popiele lotnym, w przeliczeniu na stan suchy, %,

C^d_z – zawartość pierwiastka C w żużlu, w przeliczeniu na stan suchy.

Niepewność monitorowania emisji ditlenku węgla

Monitorowanie emisji ditlenku węgla wymaga od operatora instalacji podania, za okres rozliczeniowy, zestawu danych obejmującego:

a) zużycie paliwa w jednostkach energii Z_Q,
b) wskaźnika emisji CO_2 WE_{CO_2},
c) współczynnika utlenienia W_{utl},
d) wielkości emisji CO_2 E_{CO_2}.

Wyznaczenie wartości tych wielkości wymaga znajomości:

a) zużycia paliwa w jednostkach masy lub objętości Z,
b) zawartości pierwiastka C w paliwie C,
c) wartości opałowej paliwa Q^r_i lub H_i.

Wszystkie wielkości muszą być wynikami wiarygodnymi, a więc musi zostać oszacowana wartość ich niepewności. Sposób określania niepewności poszczególnych monitorowanych wielkości zależy od sposobu monitorowania.

Niepewność zużycia paliwa

W przypadku paliwa gazowego wielkość jego zużycia może być określona za pomocą układu zwężkowego lub gazomierzy turbinowych, które są zazwyczaj instalowane na stacjach redukcyjno-pomiarowych obsługujących instalację eksploatującą gaz ziemny.

Przy wyznaczaniu niepewności wskazań gazomierza turbinowego należy uwzględnić wpływ następujących składników: f_{PTZ} – współczynnika przeliczania wg normy ZN-G-4007:2001, p – ciśnienia, T – temperatury, K – współczynnika ściśliwości, ΔV_i – przyrostu objętości pomiędzy (i-1) a i-tym odczytem, H_s – niepewności wyznaczenia ciepła spalania przez chromatograf procesowy.

Według dokumentu [16], przy rzeczywistej konfiguracji układu pomiarowego gazu ziemnego zaazotowanego oraz występujących warunkach pracy stacji, niepewność rozszerzona pomiaru objętości gazu przeliczonej do warunków normalnych, mierzonej gazomierzem turbinowym wynosi 1,72% wielkości mierzonej (niepewność rozszerzona względna $U(Z) = \pm 1{,}72\%$).

W przypadku stosowania układu zwężkowego do pomiaru ilości gazu, w oszacowaniu niepewności określenia ilości gazu uwzględnić należy, zgodnie z wytycznymi z norm PN-93/M-53950/01 oraz PN-EN ISO 5167-1:2000, następujące jej składowe (źródła): niepewność współczynnika przepływu, niepewność liczby ekspansji, niepewność średnicy otworu (gardzieli) w warunkach roboczych, niepewność średnicy wewnętrznej rurociągu, niepewność pomiaru ciśnienia różnicowego, niepewność wyznaczenia gęstości gazu oraz niepewność torów sygnałowych stosowanych w układach automatyki przemysłowej.

Po oszacowaniu niepewności wnoszonych przez wymienione źródła, niepewność określenia ilości gazu w jednostkach objętości $U(Z)$ jest obliczana przy uwzględnieniu, że wielkości te są skorelowane jako suma niepewności z poszczególnych źródeł. W zależności od stanu układu pomiarowego, rodzaju gazu (m.in. stopnia jego zapylenia) niepewności rozszerzone układów zwężkowych stosowanych w warunkach przemysłowych wahają się w szerokich granicach od kilku do kilkunastu procent względnych.

W przypadku węgla kamiennego kierowanego do spalania najbardziej wiarygodnym sposobem określenia jego ilości jest ważenie za pomocą automatycznych wag przenośnikowych. Uwzględniając klasę dokładności wagi, zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Gospodarki [17], określona jest odpowiadająca klasie wartość granicznego dopuszczalnego błędu wskazań podczas użytkowania a. Przy założeniu prostokątnego rozkładu błędu granicznego, niepewność standardowa wynikająca z błędu granicznego wagi automatycznej przenośnikowej wynosi:

$$u(Z_1) = \pm \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (9)$$

Dodatkowo należy uwzględnić niepewność wynikającą z wzorcowania wagi przenośnikowej $u(Z_2)$ (wartość tej niepewności podawana jest na świadectwie wzorcowania wagi) oraz niepewność precyzji wskazań wagi $u(Z_3)$, która powinna znajdować się na świadectwie wzorcowania wagi. Całkowita niepewność rozszerzona względna określenia masy spalanego węgla za pomocą automatycznych wag przenośnikowych będzie obliczana z następującego wzoru:

$$U(Z) = 2 \cdot \sqrt{u^2(Z_1) + u^2(Z_2) + u^2(Z_3)} \quad (10)$$

W sytuacji, gdy zużycie węgla kamiennego w okresie rozliczeniowym (bilansowym) wyznaczane jest metodą bilansową (patrz wzór 4), wtedy niepewność określenia masy zużytego węgla jest obliczana ze wzoru:

$$U(Z) = \sqrt{\left(\frac{D}{Z}\right)^2 \cdot U^2(D) + \left(\frac{S_p}{Z}\right)^2 \cdot U^2(S_p) + \left(\frac{S_k}{Z}\right)^2 \cdot U^2(S_k)} \quad (11)$$

w którym to wzorze niepewności są niepewnościami rozszerzonymi względnymi. Występujące we wzorze (11) niepewności

określenia stanu zapasów węgla na początku i na końcu okresu rozliczeniowego, obliczane wg wzoru (5), należy wyznaczyć w następujący sposób, będący konsekwencją faktu, że objętość węgla na składowisku i jego ciężar objętościowy są wielkościami skorelowanymi:

$$U(S) = U(V) + U(\gamma) \tag{12}$$

Niepewność określenia objętości węgla kamiennego znajdującego się na składowisku jest wyznaczana na podstawie informacji firmy geodezyjnej przeprowadzającej obmiar składowiska. Najczęściej firmy te podają jako miarę wiarygodności pomiaru objętości składowanego węgla wartość dokładności pomiaru d lub błędu maksymalnego a, jaki może zostać popełniony przy wyznaczaniu objętości składowiska. W takim przypadku niepewność standardowa określenia objętości węgla na składowisku, przy założeniu rozkładu prostokątnego czy to błędu maksymalnego (granicznego), czy też dokładności, będzie równa:

$$u(V) = \frac{a}{\sqrt{3}} = \frac{d}{2 \cdot \sqrt{3}} \tag{13}$$

Natomiast niepewność wyznaczenia ciężaru objętościowego składowanego węgla jest w głównej mierze wynikiem pobierania obciążonych próbek (niereprezentatywnych) do badania tego parametru. Na podstawie raportów z instalacji spalających węgiel kamienny, niepewności standardowe względne wyznaczenia ciężaru objętościowego węgla są rzędu kilku, a niekiedy nawet kilkunastu procent wyznaczonej wartości [18-20].

Niepewność zużycia paliwa w jednostkach energii

Określenia wielkości zużycia paliwa w okresie rozliczeniowym w jednostkach energii chemicznej oblicza się ze wzoru (2) lub (3). W związku z tym niepewność rozszerzona względna tak obliczonej wartości będzie równa:

$$U(Z_Q) = \sqrt{U^2(Z) + U^2(Q_i^r)} \tag{14}$$

dla węgla kamiennego lub

$$U(Z_Q) = \sqrt{U^2(Z) + U^2(H_i)} \tag{15}$$

dla paliw gazowych.

Niepewność określenia zawartości pierwiastka C w paliwie

Jeżeli skład gazu kierowanego do spalania jest określany za pomocą procesowego chromatografu gazowego, wtedy niepewność określenia składu gazu można opisać na przykładzie analizy gazu ziemnego zaazotowanego analizowanego chromatografem procesowym DANALYZER Series 500 firmy *Daniel Industries LTD*. Pomiar obejmuje określenie zawartości dziesięciu składników (azot jest uwzględniany jako dopełnienie do 100%), które zostały zestawione w tabeli 2. Zamieszczono w niej: średnie zawartości składników gazowych w gazie ziemnym spalanym w konkretnej instalacji (elektrociepłowni), niepewności rozszerzone stosowanych mieszanin (gazów) wzorcowych, niepewności wynikające z powtarzalności i odtwarzalności wskazań chromatografu oraz niepewności wynikające z dokładności wskazań chromatografu.

W przypadku oznaczania składu gazu na podstawie analizy w akredytowanym laboratorium pobranej próbki paliwa, przy określeniu niepewności zawartości danego składnika gazowego, $U(X_i)$ uwzględnić należy następujące składowe niepewności: niepewność pobierania próbki gazu do analizy $U(X_{i-pob})$, niepewność składników gazu wzorcowego $U(X_{i-wz})$ stosowanego do kalibracji chromatografu, niepewność średniej zawartości poszczególnych składników w gazie ziemnym $U(X_{i-bad})$. Wartość niepewności $U(X_i)$ obliczana jest wg następującej formuły:

$$U(X_i) = \sqrt{U^2(X_{i-pob}) + U^2(X_{i-wz}) + U^2(X_{i-bad})} \tag{16}$$

Tabela 2

Zestawienie danych procesowego chromatografu gazowego DANALYZER Series 500 firmy Daniel Industries LTD [21]

Składnik gazu	Średnia zawartość, % vol.	Niepewność rozszerzona wzorca, % wzg.	Niepewność rozszerzona powtarzalności chromatografu, % wzg.	Niepewność pobierania próbki i dokładności wskazań, % wzg.	Niepewność rozszerzona zawartości, % wzg.
N_2	52,8114	± 1,6	± 0,1	± 0,5	± 1,7
CH_4	40,1217	± 2,0	± 0,1	± 0,5	± 2,1
CO_2	0,0515	± 2,0	± 3,5	± 0,5	± 4,1
C_2H_6	3,9073	± 2,0	± 0,1	± 0,5	± 2,1
C_3H_8	2,1007	± 2,0	± 0,1	± 0,5	± 2,1
i-C_4H_{10}	0,3014	± 2,3	± 0,3	± 1,0	± 2,6
n-C_4H_{10}	0,5042	± 2,2	± 0,2	± 1,0	± 2,5
i-C_5H_{12}	0,0980	± 2,0	± 1,2	± 4,5	± 5,1
n-C_5H_{12}	0,0727	± 2,1	± 4,5	± 10	± 11,2
C_{6+}	0,0310	± 2,3	± 1,0	± 7,5	± 8,0

Tabela 3

Zestawienie danych dotyczących niepewności badania chromatograficznego gazu ziemnego

Składnik gazu	Średnia zawartość, % vol.	Niepewność rozszerzona wzorca, % wzg.	Niepewność rozszerzona powtarzalności chromatografu, % wzg.	Niepewność pobierania próbki i dokładności wskazań, % wzg.	Niepewność rozszerzona zawartości, % wzg.
CH_4	94,57	± 1,5	± 1,5	± 1,5	± 2,6
C_2H_6	2,00	± 2,0	± 2,0	± 2,0	± 3,5
C_3H_8	0,38	± 4,2	± 4,0	± 4,0	± 7,0
i-C_4H_{10}	0,30	± 4,2	± 4,0	± 4,0	± 7,0
n-C_4H_{10}	0,28	± 4,2	± 4,0	± 4,0	± 7,0
i-C_5H_{12}	0,12	± 3,5	± 3,5	± 3,5	± 6,1
n-C_5H_{12}	0,13	± 3,5	± 3,5	± 3,5	± 6,1
C_6H_{14}	0,06	± 20,0	± 25,0	± 25,0	± 40,0
CO_2	0,96	± 4,0	± 4,0	± 4,0	± 7,0
N_2	1,20	± 3,5	± 3,5	± 3,5	± 6,1

W tabeli 3 podane zostały oszacowane wartości niepewności przy takim sposobie analizy składu gazu ziemnego wysokometanowego. Stąd niepewność oszacowania zawartości pierwiastka C w danej partii gazu będzie równa:

$$U(C)=\sqrt{\sum_{j=1}^{n}\left(\frac{C_i}{C}\cdot U(X_i)\right)^2} \qquad (17)$$

gdzie:

$U(C)$ – niepewność rozszerzona względna zawartości pierwiastka C w spalanym gazie, % wzg.,

C_i – zawartość pierwiastka C pochodząca od i-tego składnika gazu, Mg C/m^3,

$U(X_i)$ – niepewność rozszerzona względna zawartości i-tego składnika gazu, % wzg.

Niepewność określenia zawartości pierwiastka C w węglu kamiennym jest obliczana na podstawie niepewności pobierania i przygotowania reprezentatywnej próbki z danej partii paliwa oraz niepewności samej metody oznaczenia zawartości pierwiastka C w próbce analitycznej. Pobieranie próbek węgla powinno odbywać się zgodnie z jedną z dwóch norm [5, 22], zaś oznaczanie zawartości pierwiastka C w próbce analitycznej wykonuje się najczęściej metodą wysokotemperaturowego spalania z detekcją IR produktów spalania [6]. Jeżeli pobieranie próbki ogólnej, przygotowanie próbek laboratoryjnych i analitycznych oraz wykonanie oznaczenia analitycznego jest przeprowadzone przez akredytowane laboratorium badawcze [23], wtedy jest ono zobligowane do wyznaczenia niepewności wyniku badania oraz podania tej wartości w sprawozdaniu z badań.

Niepewność określenia wartości opałowej paliwa

Niepewność rozszerzona względna wartości opałowej $U(H_i)$ będzie równa niepewności wyznaczenia średniej ilości pierwiastka C w gazie. Takie podejście jest usprawiedliwione tym, że wartość opałowa gazu jest wyznaczana na podstawie wyników analizy składu gazu. Danymi wejściowymi w tym przypadku są wyniki analizy składu gazu wraz z odpowiadającymi im niepewnościami, a więc identyczne jak przy określaniu zawartości pierwiastka C w gazie.

Niepewność określenia wartości opałowej węgla kamiennego jest wyznaczona na podstawie niepewności pobierania i przygotowania reprezentatywnej próbki z danej partii paliwa oraz niepewności samej metody oznaczenia ciepła spalania i obliczenia wartości opałowej w próbce analitycznej. Pobieranie próbek węgla powinno odbywać się zgodnie z jedną z dwóch norm [5, 22], zaś wyznaczenie wartości opałowej w próbce analitycznej wykonuje się metodą kalorymetryczną [7]. Jeżeli pobieranie próbki ogólnej, przygotowanie próbek laboratoryjnych i analitycznych oraz wykonanie oznaczenia analitycznego wykonywane jest przez akredytowane laboratorium badawcze [23], wtedy jest ono zobligowane do wyznaczenia niepewności wyniku badania oraz podania tej wartości w sprawozdaniu z badań.

Niepewność określenia wartości wskaźnika emisji ditlenku węglu

Wskaźnik emisji CO_2 ze spalania paliwa obliczany jest wg wzoru (6), w związku z czym niepewność jest wyznaczana jako wartość poniższego wyrażenia:

$$U(WE_{CO_2})=\sqrt{U^2(C)+U^2(Q_i^r)}$$

lub (18)

$$U(WE_{CO_2})=\sqrt{U^2(C)+U^2(H_i)}$$

Niepewność współczynnika utlenienia

Niepewność standardową współczynnika utlenienia węgla kamiennego wyznaczanego wg wzoru (8) należy obliczyć w następujący sposób:

$$u(W_{utl}) = \sqrt{(1-W_{utl})^2 \cdot \left[u^2\left(\frac{A^r_{wk} \cdot k}{C^r_{wk}}\right) + u^2\left(x \cdot \frac{C^d_p}{100-C^d_p} + y \cdot \frac{C^d_z}{100-C^d_z} \right)\right]} \tag{19}$$

Rozpisując wzór (19) i zakładając, że stosunek pierwszego składnika sumy do drugiego ma się tak jak $\frac{x}{y}$, uzyskujemy jego następującą postać:

$$u(W_{utl}) = \sqrt{(1-W_{utl})^2 \cdot \left\{ \left[u^2(A^r_{wk}) + u^2(k) + u^2(C^r_{wk})\right] + \left(\frac{x}{x+y}\right)^2 \left[u^2(x) + u^2(C^d_p)\right] + \left(\frac{y}{x+y}\right)^2 \left[u^2(y) + u^2(C^d_z)\right]\right\}} \tag{20}$$

Niepewność emisji ditlenku węgla

Emisja ditlenku węgla obliczana jest ze wzoru (1), czyli niepewność rozszerzoną względną emisji CO_2 należy obliczać ze wzoru:

$$U(E_{CO_2}) = \sqrt{U^2(Z_Q) + U^2(WE_{CO_2}) + U^2(W_{utl})} \tag{21}$$

Okresy pomiarowe

Wyznaczenie monitorowanych wielkości w okresie rozliczeniowym (zazwyczaj jest to rok) opiera się na założeniu, że okres ten składa się z *n* okresów pomiarowych. Pod pojęciem okresu pomiarowego należy rozumieć czas, w którym spalono określoną (zmierzoną) ilość paliwa o zadeklarowanych parametrach: średnia zawartość pierwiastka C, średnia wartość opałowa, średnia wartość współczynnika utleniania. Najczęściej okres pomiarowy wyznaczany jest częstotliwością pobierania próbek paliwa do analizy.

Jeżeli wielkości monitorowane w okresie rozliczeniowym są sumą wielkości zmierzonych w *n* okresach pomiarowych, np.:

$$Z = \sum_{i=1}^{n} Z_i \tag{22}$$

gdzie:

Z – zużycie paliwa w okresie rozliczeniowym, Mg,

Z_i – zużycie paliwa w *i*-tym okresie pomiarowym, Mg,

to niepewność rozszerzona względna zużycia paliwa w okresie rozliczeniowym będzie równa wartości wyrażenia:

$$U(Z) = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} \left(\frac{Z_i}{Z}\right)^2 \cdot U^2(Z_i)} \tag{23}$$

Jeżeli średnia zawartość pierwiastka C w spalonym paliwie w okresie rozliczeniowym jest średnią ważoną po zużyciu paliwa w poszczególnych okresach pomiarowych, wtedy niepewność tej wartości będzie wyznaczana ze wzoru:

$$U(C) = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} \left(\frac{Z_i}{Z}\right)^2 \cdot \left[U^2(Z_i) + U^2(Z) + U^2(C_i)\right]} \tag{24}$$

Analogicznie, gdy średnia wartość opałowa paliwa jest wyznaczana jako średnia ważona wartości opałowych w poszczególnych okresach pomiarowych, wtedy niepewność wartości średniorocznej będzie równa wartości wyrażenia:

$$U(H_i) = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} \left(\frac{Z_i}{Z}\right)^2 \cdot \left[U^2(Z_i) + U^2(Z) + U^2(H_i)\right]} \tag{25}$$

W tabeli 4 zestawione zostały wartości wskaźnika emisji dla spalania wybranych paliw stałych i gazowych, wartości odpowiadających im emisji ditlenku węgla oraz wartości niepewności tych wielkości w zależności od liczby okresów pomiarowych.

Na rysunkach 1–4 przedstawiono zależności wielkości emisji oraz niepewności rozszerzonych względnych wskaźnika emisji CO_2 i bezwzględnej emisji CO_2 w zależności od częstotliwości pobierania próbek, czyli *de facto* od liczby okresów pomiarowych.

Niepewność względna monitorowanych wielkości zmniejsza się wraz ze zwiększeniem częstotliwości pobierania próbek. Dla węgla kamiennego zwiększenie liczby okresów pomiarowych (liczby pobieranych próbek) z 12 do 16 obniża niepewność względną określenia średniej zawartości pierwiastka C z 0,78% do 0,64%, średniej wartości opałowej z 0,83% do 0,67%, średniego zużycia węgla w jednostkach energii z 0,95% do 0,78%, co skutkuje obniżeniem niepewności względnej emisji CO_2 w okresie bilansowym z 1,49% do 1,21%. Dla instalacji emitującej w tym okresie 646 666,7 Mg CO_2 powoduje to zmniejszenie niepewności rozszerzonej bezwzględnej z wartości ± 9 653,3 Mg CO_2 do wielkości ± 7 824,7 Mg CO_2.

Dla gazu ziemnego wysokometanowego zwiększenie częstotliwości pobierania próbek z 12 do 67 w ciągu roku zmniejsza niepewność względną emisji CO_2 z 3,94% do 1,72%, co w przeliczeniu na niepewności rozszerzone bezwzględne zwiększa wiarygodność tej wartości z ± 438,2 do ± 193,4 Mg CO_2.

W przypadku gazów przemysłowych (gaz koksowniczy i gaz wielkopiecowy) problem ten nabiera jeszcze większego znaczenia ze względu na duże wartości niepewności związane z pomiarami tych gazów. Dla tych gazów osiągnięcie akceptowalnych wartości niepewności danych dotyczących instalacji spalających te paliwa jest możliwe przy co najmniej kilkudziesięciu okresach pomiarowych w ciągu roku. Dla gazu koksowniczego niepewność względna emisji ditlenku węgla przy 41 okresach pomiarowych osiąga wartość 2,61%, zaś przy 266 – 0,99%.

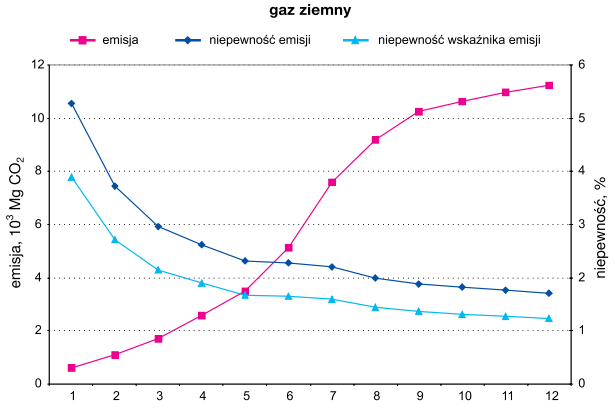
Dla gazu wielkopiecowego, przy 53 okresach pomiarowych, niepewność względna emisji CO_2 jest równa 2,92%, a przy 323 okresach pomiarowych (oznacza, że praktycznie każdego dnia pobierana jest próbka gazu do analizy) wartość niepewności względnej osiąga wartość 1,18%.

Tabela 4

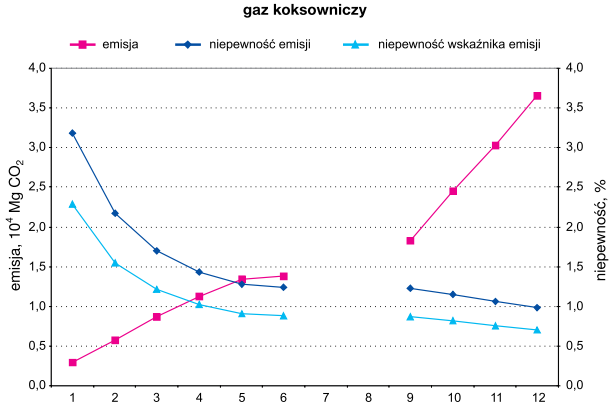
Porównanie wartości wskaźnika emisji CO_2, wartości emisji CO_2 oraz niepewności w zależności od częstotliwości dokonywania pomiarów

Paliwo	Liczba pomiarów w ciągu roku	Zużycie, TJ	Wskaźnik emisji, Mg CO_2/TJ	Emisja, Mg CO_2	Niepewność				
					zużycia, %	średniej		wskaźnika emisji, %	Emisji, %
						wartości opałowej, %	zawartości pierwiastka C, %		
węgiel kamienny	16	320000	98,9	646666,7	0,78	0,67	0,64	0,93	1,21
	16		98,9	646666,7	0,78	0,67	0,64	0,93	1,21
	12		97,31	646666,7	0,95	0,83	0,78	1,14	1,49
gaz koksowniczy	266	47837,1	43,73	36602,04	0,69	0,19	0,68	0,70	0,99
	41		43,77	38280,04	1,82	0,68	1,74	1,86	2,61
	10		43,57	37172,57	3,95	1,78	3,77	4,17	5,74
gaz wielkopiecowy	323	953828,1	257,18	795336,7	0,83	0,60	0,58	0,83	1,18
	53		257,51	794759,1	2,06	1,48	1,45	2,08	2,92
	12		258,35	797859,9	4,34	3,17	3,12	4,45	6,21
gaz ziemny wysokometanowy	67	5779,9	55,03	11244,44	1,19	0,89	0,86	1,24	1,72
	54		55,03	11223,76	1,35	1,02	1,00	1,42	1,96
	12		55,04	11123,20	2,68	2,04	2,03	2,88	3,94

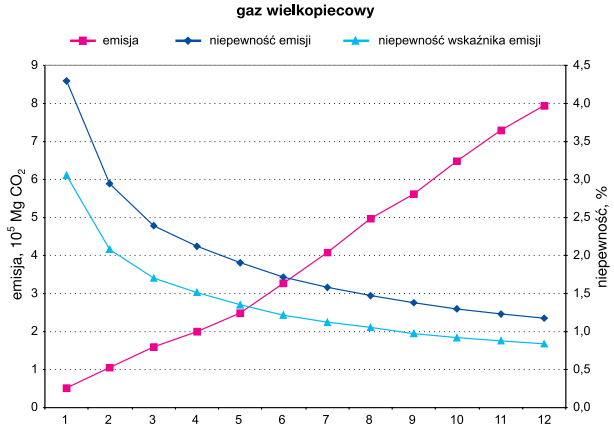
Liczba pomiarów w ciągu roku wynika ze specyfiki pomiarów. Pierwsza pozycja oznacza całkowitą liczbę pomiarów w okresie rozliczeniowym, druga pozycja wyznaczona została przy kumulowaniu wartości pomiarowych w okresie tygodniowym, ostatnia natomiast przy łączeniu pomiarów w okresie miesięcznym. W niektórych przypadkach mniejsza liczba pomiarów niż wynikałoby to z liczby tygodni (lub miesięcy) w roku spowodowana jest brakiem wartości pomiarowych w danym okresie.



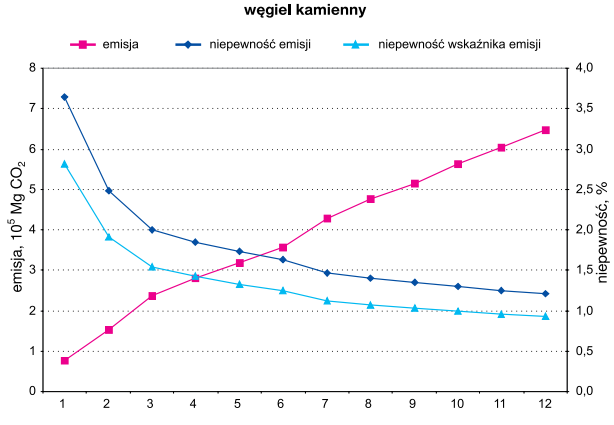
Rys. 1. Porównanie emisji CO_2, oraz niepewności współczynnika emisji i niepewności emisji dla gazu ziemnego w ciągu okresu rozliczeniowego



Rys. 2. Porównanie emisji CO_2, oraz niepewności współczynnika emisji i niepewności emisji dla gazu koksowniczego w ciągu okresu rozliczeniowego



Rys. 3. Porównanie emisji CO_2, oraz niepewności współczynnika emisji i niepewności emisji dla gazu wielkopiecowego w ciągu okresu rozliczeniowego



Rys. 4. Porównanie emisji CO_2, oraz niepewności współczynnika emisji i niepewności emisji dla węgla kamiennego w ciągu okresu rozliczeniowego

Podsumowanie

Monitorowanie emisji ditlenku węgla realizowane w ramach Wspólnotowego Systemu Handlu Uprawnieniami do Emisji Gazów Cieplarnianych nakłada na operatorów instalacji uzyskanie akceptowalnej wiarygodności danych objętych monitorowaniem. Przyjętą miarą ilościową wiarygodności monitorowania jest niepewność następujących wielkości: zużycie paliwa w jednostkach masowych lub objętościowych oraz w jednostkach zawartej w paliwie energii, zawartość pierwiastka C w paliwie, wartość opałowa paliwa, wskaźnik emisji CO_2, współczynnik utleniania paliwa oraz wielkość emisji CO_2 w okresie bilansowym.

Autorzy przedstawili najczęściej stosowane metody określania tych danych wraz ze sposobem obliczania ich niepewności. Dla danych pochodzących z instalacji spalających węgiel kamienny, gaz ziemny wysokometanowy, gaz koksowniczy i gaz wielkopiecowy wykonane zostały obliczenia wielkości zużycia paliwa, średniej zawartości w nim pierwiastka C, średniej wartości opałowej paliwa, wartości wskaźnika emisji CO_2 i wielkości emisji CO_2 w okresie bilansowym (roku) wraz z odpowiadającymi tym wielkościom wartościami niepewności.

Na podstawie uzyskanych wyników dokonano analizy wpływu częstotliwości pobierania próbek paliwa do analizy na wielkości niepewnosci raportowanych danych, w tym również wartości emisji ditlenku węgla.

LITERATURA

[1] Decyzja Komisji Europejskiej nr 2007/589/WE z dnia 18 lipca 2007 roku ustanawiającej wytyczne dotyczące monitorowania i sprawozdawczości w zakresie emisji gazów cieplarnianych zgodnie z dyrektywą 2003/87/WE Parlamentu Europejskiego i Rady

[2] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 12 września 2008 roku w sprawie sposobu monitorowania emisji substancji objętych wspólnotowym systemem handlu uprawnieniami do emisji, Dz.U. 2008, Nr 183, poz. 1142

[3] Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement – ISO, 1995

[4] Wyrażanie niepewności pomiaru. Przewodnik, Główny Urząd Miar, 1999

[5] PN-90/G-04502 – Węgiel kamienny i brunatny. Metody pobierania i przygotowania próbek do badań laboratoryjnych

[6] PN-G_04571:1998 – Oznaczanie zawartości pierwiastka węgla analizatorami automatycznymi

[7] PN-ISO 1928:2002 – Wyznaczanie ciepła spalania paliw stałych metodą kalorymetryczną i obliczanie wartości opałowej

[8] Burmistrz P., Bytnar K., Kogut K., Rychcik P., Stelmach S.: Wiarygodność wyników badań węgla kamiennego, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* 2008, nr 24, s. 33-48

[9] Bartnik J.: Wyznaczanie niepewności pobierania próbek węgla kamiennego. Praca magisterska, Wydział Paliw i Energii AGH, 2008, praca niepublikowana

[10] 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories

[11] Revised 1996 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories

[12] Wartości opałowe (WO) i wskaźniki emisji CO_2 (WE) w roku 2004. Krajowy Administrator Systemu Handlu Uprawnieniami do Emisji, Krajowe Centrum Inwentaryzacji Emisji, Warszawa, styczeń 2007

[13] Wartości opałowe (WO) i wskaźniki emisji CO_2 (WE) w roku 2005 do raportowania w ramach Wspólnotowego Systemu Handlu Uprawnieniami do emisji za rok 2008. Krajowy Administrator Systemu Handlu Uprawnieniami do Emisji, Krajowe Centrum Inwentaryzacji Emisji, Warszawa, styczeń 2008

[14] Wartości opałowe (WO) i wskaźniki emisji CO_2 (WE) w roku 2006 do raportowania w ramach Wspólnotowego Systemu Handlu Uprawnieniami do emisji za rok 2009. Krajowy Administrator Systemu Handlu Uprawnieniami do Emisji, Krajowe Centrum Inwentaryzacji Emisji, Warszawa, styczeń 2009

[15] Wartości opałowe (WO) i wskaźniki emisji CO_2 (WE) w roku 2007 do raportowania w ramach Wspólnotowego Systemu Handlu Uprawnieniami do emisji za rok 2010. Krajowy Administrator Systemu Handlu Uprawnieniami do Emisji, Krajowe Centrum Inwentaryzacji Emisji, Warszawa, styczeń 2010

[16] Dagil S.: Opracowanie CLP-B PGNiG S.A. nr 4/B/PBP/2008 z dnia 18 stycznia 2008 pt. „Szacowanie niepewności wyniku pomiaru dla dwóch ciągów pomiarowych rozliczeniowego układu pomiarowego zabudowanego w stacji redukcyjno–pomiarowej AP Kostrzyń"

[17] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 9 czerwca 2009 roku w sprawie wymagań, którym powinny odpowiadać wagi automatyczne przenośnikowe, oraz szczegółowego zakresu sprawdzeń wykonywanych podczas prawnej kontroli metrologicznej tych przyrządów pomiarowych, Dz.U. 2009, Nr 98, poz. 820

[18] Burmistrz P.: Ocena niepewności obliczeń wielkości emisji CO_2 w warunkach *EC Wybrzeże*, 2009, praca niepublikowana

[19] Burmistrz P.: Ocena niepewności monitorowania CO_2 w warunkach *Elektrociepłowni Kraków S.A.* Opracowanie i walidacja procedury pobierania próbek popiołów lotnych i żużli w *EC Kraków*, 2008, praca niepublikowana

[20] Burmistrz P., Kogut K.: Weryfikacja instrukcji gospodarki paliwem produkcyjnym (węgiel, biomasa, mazut) w *Elektrowni Kozienice S.A.* Oszacowanie niepewności dla potrzeb monitorowania gospodarki paliwami w warunkach *Elektrowni Kozienice S.A.*, 2009, praca niepublikowana

[21] Burmistrz P. i inni: Ocena niepewności metody monitorowania emisji CO_2 w *Arctic Paper Kostrzyn S.A.*, Kraków 2008, praca niepublikowana

[22] PN-ISO 13909:2004 – Węgiel kamienny i koks. Mechaniczne pobieranie próbek

[23] PN-EN ISO/IEC 17025:2005 – Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących