

A földgáz gázkromatográfias elemzéssel meghatározott összetételéből számított karbon tartalmának és fűtőértékének bizonytalansága

Összefoglaló

A földgáz elégetésével járó tevékenységek CO₂ kibocsátásának számításához a földgáz karbon tartalmát az FGSZ Zrt folyamatos működésű gázkromatográfjainak mérési eredményeiből számítjuk. A gázkromatográfok ISO 10723 szerinti teljesítmény értékelése alapján, a GUM elveinek megfelelően elvégzett bizonytalanság becslés szerint az FGSZ Zrt által a földgázra meghatározott:

- karbon tartalom kiterjesztett bizonytalansága (k=2 kiterjesztési tényezővel) 0.0006 kg/m³, ami átlagosan megfelel 0.1 % (relatív) kiterjesztett bizonytalanságnak;
- fűtőérték kiterjesztett bizonytalansága (k=2 kiterjesztési tényezővel) 0.037 MJ/m³, ami átlagosan megfelel 0.1 % (relatív) kiterjesztett bizonytalanságnak.

A bizonytalanság becslése

A földgáz karbon tartalmát az összetételéből a következő módon kell kiszámítani.

$$x_C = \frac{\left(\sum_{i=1}^{11} \frac{x_i}{100} \cdot A_i \right) \cdot M_C}{V_m} \quad (1)$$

ahol: x_C - a földgáz karbon tartalma, kg/m³ (15 °C, 1.01325 bar)

M_C - a szén móltömege (=12.011 kg/kmol)

V_m - a földgáz móltérfogata 15 °C-on és 1.01325 bar-on (= 23.59295 m³/kmol)

x_i - a földgáz 1. táblázat szerinti i -dik összetevőjének koncentrációja, mól %

A_i - állandók az 1. táblázat szerint

1. táblázat

i	x_i	A_i
1	metán	1
2	etán	2
3	propán	3
4	i-bután	4
5	n-bután	4
6	neo-pentán	5
7	i-pentán	5
8	n-pentán	5
9	C6+	6.7
10	szén-dioxid	1
11	nitrogén	0

Megjegyzések

1. A móltérfogatot 0.9978 átlagos normál állapotú kompressziós tényezővel számítottuk.
2. A móltömegek forrása az ISO 6976:1995
3. A C6+ összetevőben a magasabb szénhidrogéneket a következő arányban tételeztük fel: C6 – 47.466 %, C7 – 35.34 %, C8 – 17.194 %.

Az x_C karbon tartalom standard bizonytalansága általános formában a GUM (13) képlete szerint:

$$u^2(x_C) = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \frac{\partial x_C}{\partial y_j} u(y_j) r(y_j, y_k) u(y_k) \frac{\partial x_C}{\partial y_k} \quad (2)$$

ahol: y_j, y_k – az x_C karbon tartalom kiszámításában szerepet játszó tényezők;
 $u(y_j), u(y_k)$ – y_j, y_k standard bizonytalansága;
 $r(y_j, y_k)$ – y_j, y_k korrelációs együtthatója;

Ha feltételezzük, hogy:

- y_j, y_k között egyetlen esetben sincs korreláció (vagyis a korrelációs együttható nulla) és
 - A_i, M_C és V_m bizonytalanságát az x_i bizonytalanságához képest elhanyagoljuk
- akkor az x_C bizonytalanságára a következő összefüggés adódik.

$$u^2(x_C) = \left(\frac{A_i \cdot M_C}{V_m} \right)^2 u^2(x_i) \quad (3)$$

Korábban elvégeztük a gázösszetétel meghatározására szolgáló Daniel Model 500 gázkromatográfok teljesítményének értékelését az ISO 10723 szabvány szerint. A vizsgálatot egy 7 mintából álló gázkeverék sorozattal végeztük, amelyek összetétele lefedte a Magyarországon előforduló gázösszetétel tartományt. Az elvégzett 200 feletti elemzésből meghatároztuk a gázelemzés gyűjtött standard bizonytalanságát az egyes összetevőkre.

A gázkromatográfok kalibrálásához az MKEH (OMH) által bizonylatolt kalibráló gázokat használunk. Jelentős számú bizonyítvány adatai alapján meghatároztuk az egyes komponensek átlagos standard bizonytalanságát a kalibráló gázban.

A gázelemzések standard bizonytalanságának és a kalibráló gáz standard bizonytalanságának négyzetes összegzésével becsültük az x_i koncentráció meghatározásának standard bizonytalanságát.

A fenti adatokat a 2. táblázat foglalja össze.

2. táblázat

	Gázelemzés standard bizonytalansága, mol%	Kalibráló gáz standard bizonytalansága, mol %	x_i meghatározásának standard bizonytalansága, mol%
C6+	0.0003	0.0050	0.005
Propán	0.0004	0.0059	0.006
i-Bután	0.0003	0.0026	0.003
n-Bután	0.0004	0.0026	0.003
neo-Pentán	0.0003	0.0004	0.001
i-Pentán	0.0005	0.0036	0.004
n-Pentán	0.0007	0.0040	0.004
Nitrogén	0.0011	0.0024	0.003
Metán	0.0034	0.0183	0.019
Szén-dioxid	0.0015	0.0143	0.014
Etán	0.0009	0.0071	0.007

Egy átlagos gázösszetételre kiszámítottuk a karbon tartalmat és a karbon tartalom bizonytalanságát a 2. táblázat szerinti x_i koncentráció meghatározás bizonytalanságából a (3) képlet szerint. Az eredményt a 3. és 4. táblázat foglalja össze.

3. táblázat

	Átlagos gázösszetétel, móltört	A_i	$(A_i \cdot x_i)$
C6+	0.00130	0.00005	0.008693
Propán	0.1180	0.00006	0.0354
i-Bután	0.00326	0.00003	0.01302
n-Bután	0.00342	0.00003	0.01367
neo-Pentán	0.00003	0.00001	0.000157
i-Pentán	0.00110	0.00004	0.005513
n-Pentán	0.00113	0.00004	0.005663
Nitrogén	0.01622	0.00003	0
Metán	0.91427	0.00019	0.914268
Szén-dioxid	0.01911	0.00014	0.019113
Etán	0.02838	0.00007	0.05675
		Σ	1.072245
		$x_c, \text{kg/m}^3$	0.545872

4. táblázat

	Átlagos gázösszetétel, móltört	x_i meghatározásának standard bizonytalansága, móltört	$\left(\frac{A_i \cdot M_c}{V_m}\right)^2 u^2(x_i)$
C6+	0.00130	0.00005	2.9086E-08
Propán	0.1180	0.00006	8.39728E-09
i-Bután	0.00326	0.00003	3.73213E-09
n-Bután	0.00342	0.00003	3.73213E-09
neo-Pentán	0.00003	0.00001	6.47939E-10
i-Pentán	0.00110	0.00004	1.0367E-08
n-Pentán	0.00113	0.00004	1.0367E-08
Nitrogén	0.01622	0.00003	0
Metán	0.91427	0.00019	9.35623E-09
Szén-dioxid	0.01911	0.00014	5.07984E-09
Etán	0.02838	0.00007	5.07984E-09
		$u^2(x_c)$	8.58454E-08
		$u(x_c), \text{kg/m}^3$	0.00029
		$U(x_c)(k=2), \text{kg/m}^3$	0.00059
		$U(x_c)(k=2), \%(rel)$	0.11
<i>Fűtőérték és bizonytalansága az ISO/WD 6976 szerint</i>			
		$CV, \text{MJ/m}^3 (15^\circ\text{C}/15^\circ\text{C}, 1.01325 \text{ bar})$	35.129
		$u(CV), \text{MJ/m}^3$	0.018
		$U(CV) (k=2), \text{MJ/m}^3$	0.037
		$U(CV)(k=2), \%(rel)$	0.11

A számítások eredményeként megállapíthatjuk, hogy az FGSZ Zrt által végzett gázkromatográfias elemzésekből a földgáz számított karbon tartalma kiterjesztett bizonytalanságának jellemző értéke 0.0006 kg/m³, ami megfelel 0.1 % (relatív) kiterjesztett bizonytalanságnak. A fűtőérték jellemző bizonytalansága ugyancsak 0.1 %.

A levezetés és a számítás során tett számos egyszerűsítés és elhanyagolás a kiszámított bizonytalanságot szignifikánsan nem befolyásolja.

A szövegben említett szabványok:

ISO 10723:1995 Natural Gas — Performance evaluation for on-line analytical systems

ISO 6976:1995 Natural Gas — Calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe index from composition

ISO/WD 6976:2009 Natural Gas — Calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe index from composition

GUM – Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, 1993