

Utjecaj sadržaja kisika iz biometana na podzemna skladišta plina

Badrov, Valentina

Master's thesis / Diplomski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:752002>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-20**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Diplomski studij naftnog rudarstva

**UTJECAJ SADRŽAJA KISIKA IZ BIOMETANA NA PODZEMNA
SKLADIŠTA PLINA**

Diplomski rad

Valentina Badrov

N4415

Zagreb, 2024.

UTJECAJ SADRŽAJA KISIKA IZ BIOMETANA NA PODZEMNA SKLADIŠTA PLINA

Valentina Badrov

Rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod na naftno-plinsko inženjerstvo i energetiku
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Sažetak

U diplomskom radu dan je pregled stanja i potencijala tržišta biometana u Europi s naglaskom na vodeće države po pitanju proizvodnje te aktualna energetska politika glede biometana. Prikazane u moguće metode pridobivanja biometana te popratno objašnjen sadržaj kisika u proizvedenom biometanu. Ukratko su prikazane mogućnosti skladištenja biometana te vrste podzemnih skladišta plina. Svrha ovog rada je prikaz mogućih posljedica sadržaja kisika iz biometana na podzemna skladišta plina, a navedeno je potkrijepljeno analizom eksperimentalnih rezultata. U konačnici, predstavljene su i moguće metode upravljanja sadržajem kisika u biometana te uvjeti odabira pojedine metode.

Ključne riječi: biometan, kisik, podzemno skladište plina, proizvodno postrojenje
Diplomski rad sadrži: 61 stranicu, 15 tablica, 27 slika i 61 referencu.
Jezik izvornika: hrvatski
Pohrana rada: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta, Pierottijeva 6, Zagreb
Mentor: Dr. sc. Daria Karasalihović Sedlar, redovita profesorica u trajnom zvanju, RGNf
Ocjenjivači: Dr. sc. Daria Karasalihović Sedlar, redovita profesorica u trajnom zvanju, RGNf
Dr. sc. Tomislav Kurevija, redoviti profesor, RGNf
Dr. sc. Luka Perković, izvanredni profesor, RGNf

THE IMPACT OF OXYGEN CONTENT IN BIOMETHANE ON UNDERGROUND GAS STORAGE

Valentina Badrov

Thesis completed at: University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Department of Petroleum and Gas Engineering and Energy
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Abstract

The thesis provides an overview of the status and potential of biomethane in Europe, with a focus on leading countries in terms of production and current energy policies regarding biomethane. Possible methods of production are presented, along with an explanation of the oxygen content in the produced biomethane. The possibilities for biomethane storage and types of underground gas storage facilities are briefly described. The purpose of this work is to present the potential consequences of the oxygen content in biomethane on underground gas storage, supported by an analysis of experimental results. Finally, possible methods for managing the oxygen content in biomethane and the conditions for selecting each method are presented

Keywords: biomethane, oxygen, underground gas storage, production plant

Thesis contains: 61 pages, 15 tables, 27 figures and 61 references.

Original in: Croatian

Archived in: Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, Pierottijeva 6, Zagreb

Supervisor: Tenured Professor Daria Karasalihović Sedlar, PhD

Reviewers: Tenured Professor Daria Karasalihović Sedlar, PhD
Full Professor Tomislav Kurevija, PhD
Associate Professor Luka Perković, PhD

Defence date: September 18, 2024, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, University of Zagreb

SADRŽAJ

POPIS SLIKA	I
POPIS TABLICA.....	II
POPIS KORIŠTENIH KRATICA	III
POPIS KORIŠTENIH MJERNIH JEDINICA	VI
1. UVOD	1
2. PREGLED STANJA I POTENCIJALA TRŽIŠTA BIOMETANA U EUROPI	3
2.1. Pregled stanja tržišta biometana u Europi.....	3
2.1.1. Njemačka.....	6
2.1.2. Francuska	7
2.1.3. Austrija	9
2.1.4. Italija.....	10
2.1.5. Danska.....	11
2.2. Pregled potencijala tržišta biometana u Europi.....	12
3. STRATEŠKI OKVIRI ZA RAZVOJ TRŽIŠTA BIOMETANA.....	14
3.1. Biometan u energetskej politici Europe.....	14
3.1.1. Aktualni projekti.....	16
3.2. Biometan u energetskej politici Hrvatske	17
4. PROIZVODNJA I SASTAV BIOMETANA	19
4.1. Anaerobna digestija	19
4.2. Uplinjavanje biomase i metanizacija	21
4.3. Power to Methane (P2M)	22
4.4. Sastav biometana	25
4.4.1. Definiranje problematičnih komponenti biometana.....	27
5. BIOMETAN U PLINSKOM TRANSPORTNOM SUSTAVU.....	30
5.1. Mogućnosti skladištenja biometana	31
5.1.1. Podzemna skladišta plina	32

6. UTJECAJ KISIKA NA PODZEMNA SKLADIŠTA PLINA	34
6.1. Korozija i posljedično oštećenje podzemne i površinske opreme	35
6.2. Taloženje sumpora	37
6.3. Formacija „crnog praha“	39
6.4. Čepljenje pora rastom bakterija i utjecaj na geo – biološku ravnotežu	40
6.5. Utjecaj na dehidracijsku jedinicu	41
7. ANALIZA EKSPERIMENTALNIH REZULTATA UTJECAJA KISIKA NA PODZEMNA SKLADIŠTA PLINA	45
7.1. Biometan u Stenlille akviferu	45
7.2. Simulacija utjecaja kisika na duboki akvifer u Francuskoj	47
8. UPRAVLJANJE SADRŽAJEM KISIKA U BIOMETANU	50
8.1. Uklanjanje kisika na bioplinskom postrojenju	50
8.2. Uklanjanje kisika na ulazu u postrojenja skladišta	52
8.3. Odabir metode uklanjanja kisika	53
9. ZAKLJUČAK	55
10. LITERATURA	56

POPIS SLIKA

Slika 2-1. Postrojenja za proizvodnju biometana u Europi	3
Slika 2-2. Proizvodnja biometana u razdoblju od 2011. - 2022. godine	4
Slika 2-3. Potrošnja biometana po sektorima i državama	5
Slika 2-4. Trenutna i potrebna stopa rasta proizvodnje biometana	6
Slika 2-5. Energija proizvedena iz biometana i bioplina	7
Slika 2-6. Regionalna proizvodnja biometana u 2022. godini u Francuskoj	8
Slika 2-7. Prikaz bioplinskih postrojenja u Danskoj	11
Slika 2-8. Prirodni plin, bioplin i biometan u Europi	12
Slika 2-9. Potencijal proizvodnje biometana ovisno o kategoriji sirovine	13
Slika 4-1. Sadržaj kisika u izlaznom plinu ovisno o metodi obrade bioplina	20
Slika 4-2. Proizvodnja biometana procesom uplinjavanja i metanizacije	21
Slika 4-3. Power to Methane proces	23
Slika 4-4. P2M projekti u Europi i svijetu	24
Slika 5-1. Razina tolerancije kisika u plinu u europskim državama	30
Slika 5-2. Usporedba tipova podzemnih skladišta plina	33
Slika 6-1. Stopa korozije za različite materijale i sadržaj kisika u suhom okruženju	36
Slika 6-2. Stupanj korozije ovisno o sadržaju kisika i temperaturi prisutne vodene sredine	37
Slika 6-3. Nakupljanje sumpora na sigurnosnom ventilu	38
Slika 6-4. Uzorci mokrog i suhog "crnog praha"	39
Slika 6-5. Oksidativna degradacija TEG-a pri različitim koncentracijama kisika	42
Slika 6-6. MEG i DEG nastali degradacijom TEG-a	43
Slika 7-1. Promjena koncentracije kisika u Stenlille akviferu	45
Slika 7-2. Čepljenje bušotine-1	46
Slika 7-3. Nakupljanje sumpora u bušotini- 2	47
Slika 7-4. Promjena redoks potencijala nakon utiskivanja kisika	48
Slika 7-5. Promjene u mikrobiološkoj zajednici prije i poslije utiskivanja kisika	48
Slika 8-1. Troškovi upravljanja sadržajem kisika u biometanu ovisno o odabranoj metodi	53

POPIS TABLICA

Tablica 2-1. Usporedba godišnje potrošnje prirodnog plina i količine proizvedenog biometana	9
Tablica 2-2. Utiskivanje biometana u mrežu po mjesecima 2023. godine	10
Tablica 2-3. Godišnje kvote za proizvodnju biometana prema talijanskoj uredbi o biometanu	10
Tablica 3-1. Biometan unutar nacionalnih energetske i klimatskih planova pojedinih europskih država.....	15
Tablica 3-2. Završeni projekti Europske unije vezani uz bioplin i biometan	16
Tablica 4-1. Pregled najčešćih tehnologija obrade bioplina	20
Tablica 4-2. Usporedba metoda za pridobivanje biometana.....	22
Tablica 4-3. Sastav bioplina, biometana i prirodnog plina	25
Tablica 4-4. EN 16723 - 1 standard	26
Tablica 4-5. EN 16723 - 2 standard	26
Tablica 4-6. Prirodni plin različita podrijetla i biometan.....	29
Tablica 6-1. Maksimalno dozvoljena količina kisika u podzemnim skladištima plina prema EN 16726.....	34
Tablica 6-2. Sastav elementarnog sumpora i "crnog praha" nakupljenih na membrani regulatora.	40
Tablica 7-1. Mogući uzroci korozije tubinga u bušotini -2	47
Tablica 8-1. Pregled korištenih metoda uklanjanja H ₂ S-a te mogućnosti uklanjanja kisika	51

POPIS KORIŠTENIH KRATICA

AEL - alkalni elektrolizatori (engl. *Alkaline Electrolyser*)

BIP - Industrijski savez za biometan (engl. *Biomethane Industrial Partnership*)

CAES - skladištenje energije komprimiranim zrakom (engl. *Compressed Air Energy Storage*)

CAPEX - kapitalni trošak (engl. *Capital expenditure*)

CBG – komprimirani biometan (engl. *Compressed Biogas*)

CEN - Europsko povjerenstvo za standardizaciju (engl. *European Committee for Standardization*)

CH₄ - metan

CO - ugljikov monoksid (ugljikov(II) oksid)

CO₂ - ugljikov dioksid

CS – skladištenje ugljika (engl. *Carbon Capture*)

DEG - dietilen glikol

DGC – Danski centar za tehnologiju plina (engl. *Danish Gas Technology Centre*)

EBA - Europska zajednica za bioplin (engl. *European Biogas Association*)

EU - Europska unija

EU – 27 - Belgija, Bugarska, Češka, Danska, Njemačka, Estonija, Irska, Grčka, Španjolska, Francuska, Hrvatska, Italija, Cipar, Latvija, Litva, Luksemburg, Mađarska, Malta, Nizozemska, Austrija, Poljska, Portugal, Rumunjska, Slovenija, Slovačka, Finska, Švedska

EOR - povećanje iscrpka nafte (engl. *Enhanced Oil Recovery*)

Fe - željezo

Fe₂O₃ – željezov (III) oksid

FeCl₃ – željezov (III) klorid

FeS – željezov (II) sulfid

GERG - Europska skupina za istraživanje plina (engl. *The European Gas research group*)

GHG - emisije stakleničkih plinova (engl. *Greenhouse Gas Emissions*)

GIR – stopa utiskivanja (engl. *Injection rate*)

GPR – proizvodnja (engl. *Production rate*)

Hd – donja ogrjevna vrijednost

Hg – gornja ogrjevna vrijednost

H₂O – voda

H₂S - sumporovodik

HTHP – uvjeti visoke temperature i visokog tlaka (engl. *high temprature, high pressure*)

KOH – kalijev hidroksid

LNG – ukapljeni prirodni plin (engl. *Liquified Natural Gas*)

LBG - ukapljeni biometan (engl. *Liquefied Biogas*)

MEOR – mikrobiološko povećanje iscrpka nafte (engl. *Microbial enhanced oil recovery*)

MEG – monoetilen glikol

NaOH – natrijev hidroksid

NECP - nacionalni energetska i klimatski planovi (engl. *National Energy and Climate Plans*)

NH₃ - amonijak

O₂ - kisik

OPEX – operativni trošak (engl *Operating expense*)

P2M – pretvorba električne energije u metan (engl. *Power to Methane*)

P2X - pretvorba električne energije u različite oblike energije (engl. *Power to X*)

PEMEL - elektrolizatori s protonskom izmjenjivačkom membranom (engl. *Proton Exchange Membrane Electrolyser*)

PSA - adsorpcija s promjenom tlaka (engl. *Pressure swing adsorption*)

SAD – Sjedinjene Američke Države

Si - silicij

SNG - sintetički prirodni plin (engl. *Synthetic Natural Gas*)

SOEL - visokotemperaturni keramički elektrolizator (engl. *Solid Oxide Electrolyzer*)

TEG – trietilen glikol

THP - tlak na ušću (engl. *Tubing Head Pressure*)

POPIS KORIŠTENIH MJERNIH JEDINICA

bar – 1 bar = 100 000 pascala (Pa)

°C – stupanj celzijusa

g - gram

GWh - gigavatsat

kg - kilogram

kg/m³ - kilogram po kubičnom metru (masa po jedinici volumena)

kNm³/h - kilo normalnih kubičnih metara po satu (pri T=0 °C i P= 1,01325 *10⁵ Pa)

mg/m³ - miligram po kubičnom metru (masa po jedinici volumena; mg = 10⁻⁶ kg)

MJ/m³ - megadžul po kubičnom metru (količina energije po volumenu)

mmol – milimol (jedinica za količinu tvari)

mol - SI jedinica za količinu tvari ((1/NA) * 6,02214076 x 10²³)

mm – milimetar

mV - milivolt

MWh – megavatsat

m³ – metar kubni; jedinica za volumen

Nm³/h - normalni kubični metar po satu; jedinica protoka plina (pri T=0 °C i P= 1,01325 *10⁵ Pa)

ppm - dijelova (čestica) na milijun (engl. *parts per million*)

Sm³/h - standardni kubični metar po satu (pri T=20 °C i P= 1,01325 *10⁵ Pa)

TWh - teravatsat

1. UVOD

Europska unija (engl. *European Union*, EU) nalazi se usred energetske tranzicije s namjerom ispunjenja klimatsko - energetske ciljeva Europskog zelenog plana (engl. *European Green Deal*). Kako bi se postigao konačan cilj klimatske neutralnosti (engl. *Net Zero Emissions Scenario*) do 2050. godine, Europska unija ulaže napore za ostvarenje ambicija bliže budućnosti, tj. smanjenje emisija stakleničkih plinova (engl. *Greenhouse gas emissions*, GHG) za 55 % do 2030. godine u odnosu na referentnu 1990. godinu (European Commission, 2021). Europska energetska politika postajala je sve ambicioznija te su se strateški ciljevi za 2030. godinu revidirali paketom „Spremni za 55“ (engl. *Fit for 55*) sa prethodnim ciljem smanjenja emisija za 40 % na 55 % u odnosu na referentnu godinu. Baza svemu navedenom bilo je uspješno postizanje prvotnih europskih 20/20/20 ciljeva kojim je na razini Unije postignuto smanjenje emisija za 20 %, povećanje energetske učinkovitosti za 20 %, te povećanje udjela obnovljivih izvora za 20 % (European Environment Agency, 2023). Predstavljanjem RePower EU plana 2022. godine, kao posljedicu energetske krize izazvane geopolitičkim sukobima Rusije i Ukrajine, Europska unija nastoji diversificirati opskrbne pravce kako bi u konačnici postigla energetske sigurnost.

Klimatska neutralnost do 2050. godine planira se postići povećanjem udjela obnovljivih izvora u energetske miks do minimalnih 42,5 % do 2030. godine (s ambicijama postizanja i do 45 % do navedene godine) te povećanjem energetske učinkovitosti za 11,7 % do 2030. godine (European Commission, 2021). Za zelenu tranziciju Europska unija izdvaja značajna financijska sredstva, te se konkretno obvezala na ulaganje minimalno trilijun EUR u održive projekte. Financijska sredstva će se također dodijeliti najugroženijima tranzicijom kroz The Just Transition Mechanism kako bi se osigurala ravnopravna i pravedna energetska tranzicija (European Commission, 2020). Transformacija energetske sektora temelji se na razvitku obnovljive energije s naglaskom na energiju vjetera i energiju sunca uključujući i popratnu infrastrukturu, no velika sastavnica je i dekarbonizacija plinskog sektora. O prirodnom plinu često se govori kao o tranzicijskom energentu zbog manjih emisija stakleničkih plinova u odnosu na ostala fosilna goriva, no sve značajniji naglasak se stavlja na integraciju obnovljivih plinova, kao što su bioplina, biometana i čistog vodika u energetske sustav. Smatra se kako su obnovljivi

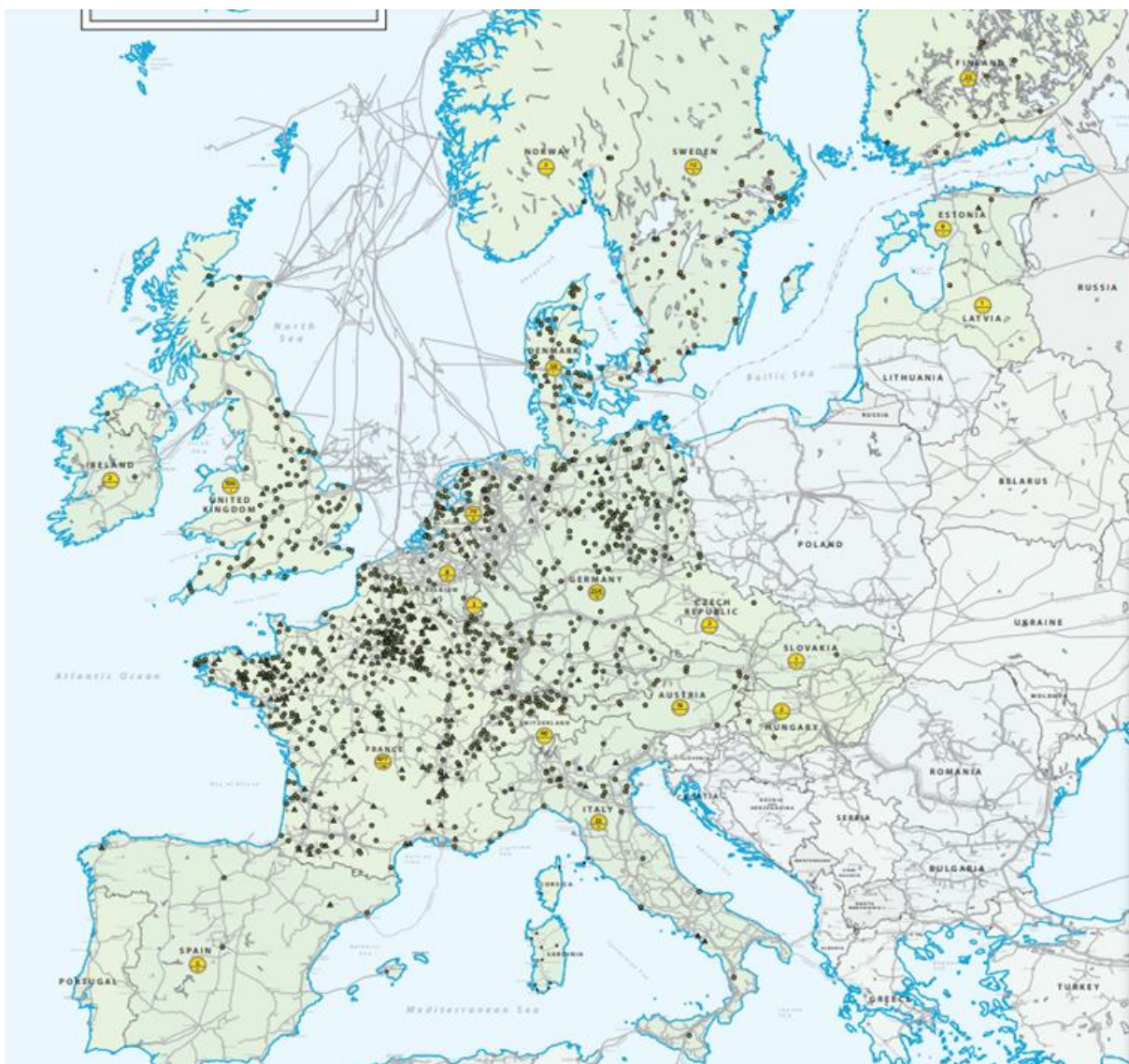
plinovi ključni za dekarbonizaciju onih sektora koje je teško elektrificirati te se smatra kako će u budućnosti imati ključnu ulogu u sektoru prometa te proizvodnji toplinske i električne energije (ENGIE, 2023). Prema Europskoj zajednici za bioplin (engl. *European Biogas Association*, EBA) sektor prometa predstavlja 25 % ukupnih emisija stakleničkih plinova u Europskoj uniji, te je poznato kako dekarbonizacija navedenog sektora predstavlja jedan od najvećih izazova. Kao rješenje za navedeno, Europska unija promicala je uporabu prirodnog plina zbog manje količine emitiranih plinova u odnosu na naftne derivate. Stavljao se naglasak na uporabu komprimiranog prirodnog plina (engl. *Compressed Natural Gas*, CNG) za laki promet kao što su automobili i gradski busevi, te ukapljenog prirodnog plina (engl. *Liquidified Natural Gas*, LNG) za teži promet kao što su primjerice kamioni. Sada se kao alternativa navedenom, zbog nultih emisija stakleničkih plinova primat stavlja na implementaciju komprimiranog biometana (engl. *Compressed biogas*, CBG) i ukapljenog biometana (engl. *Liquidified biogas*, LBG) u sektor prometa. Europa je prepoznala bioplin i biometan kao vrijedne energente zbog nulte emisije stakleničkih plinova kroz cijeli vrijednosni lanac uz istovremeno rješavanje socio - ekoloških pitanja gospodarenja otpadom, te je ujedno i najveći proizvođač bioplina i biometana u cijelome svijetu (EBA, 2023).

U ovome radu biti će dan pregled stanja tržišta biometana u Europi s naglaskom na vodeće države glede proizvodnje biometana te pregled trenutne energetske politike vezane uz biometan. Rad će se, prikazom metoda proizvodnje biometana, usredotočiti na razloge za prisutnost kisika u biometanu, te će se definirati razlike sastava prirodnog plina, biometana i bioplina. Uz navedeno, biti će dan detaljan prikaz utjecaja kisika na podzemna skladišta plina s analizom postojećih primjera iz prakse, te u konačnici i objašnjeni mogući načini upravljanja kisikom u biometanu.

2. PREGLED STANJA I POTENCIJALA TRŽIŠTA BIOMETANA U EUROPI

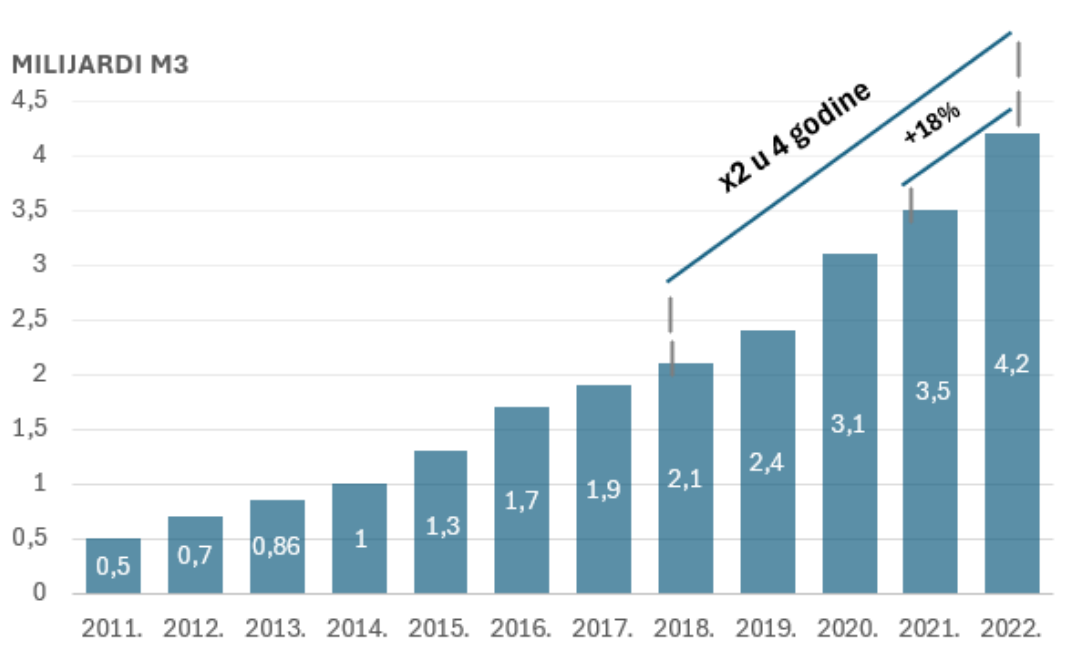
2.1. Pregled stanja tržišta biometana u Europi

Europa je regija sa najvećom proizvodnjom bioplina i biometana u svijetu te broji 20 000 postrojenja za proizvodnju navedenih obnovljivih plinova. U periodu od 2009. do 2015. godine broj postrojenja za proizvodnju bioplina i biometana se gotovo utrostručio sa 6000 na 17 000 postrojenja (European Data Journalism Network, 2023). Prema posljednjem izvještaju Europske zajednice za bioplin do travnja 2024., Europa je brojila ukupno 1322 postrojenja za proizvodnju biometana, od kojih najviše u Francuskoj i Njemačkoj. Raspodjela postrojenja među državama Europe vidljiva je na Slici 2-1.



Slika 2-1. Postrojenja za proizvodnju biometana u Europi (EBA, 2023)

Europska zajednica za bioplin objavljuje kako je u odnosu na izvješće iz 2021. godine u 2022. godini došlo do porasta broja postrojenja za proizvodnju biometana diljem Europe, a procjenjuje se da je porast nešto manji od 30 % u periodu od godine dana. Sukladno porastu postrojenja rasla je i proizvodnja biometana koja je u 2021. godini iznosila 3,5 milijardi m³, dok je 2022. godine porasla na 4,2 milijardi m³ (EBA, 2023). U 2022. godini 20 % ukupne proizvodnje bioplina u Europi odnosilo se na proizvodnju biometana. Ukupna proizvodnja bioplina i biometana u 2022. godini iznosila je 21 milijardu m³ od čega se 18 milijardi m³ proizvelo u EU - 27 zemljama. Navedena proizvodnja predstavlja 6 % potražnje Europske unije za plinom, te je ekvivalent potražnji prirodnog plina u Poljskoj (EBA, 2023). Na Slici 2-2. prikazana je proizvodnja biometana u Europi od 2011. do 2022. godine.

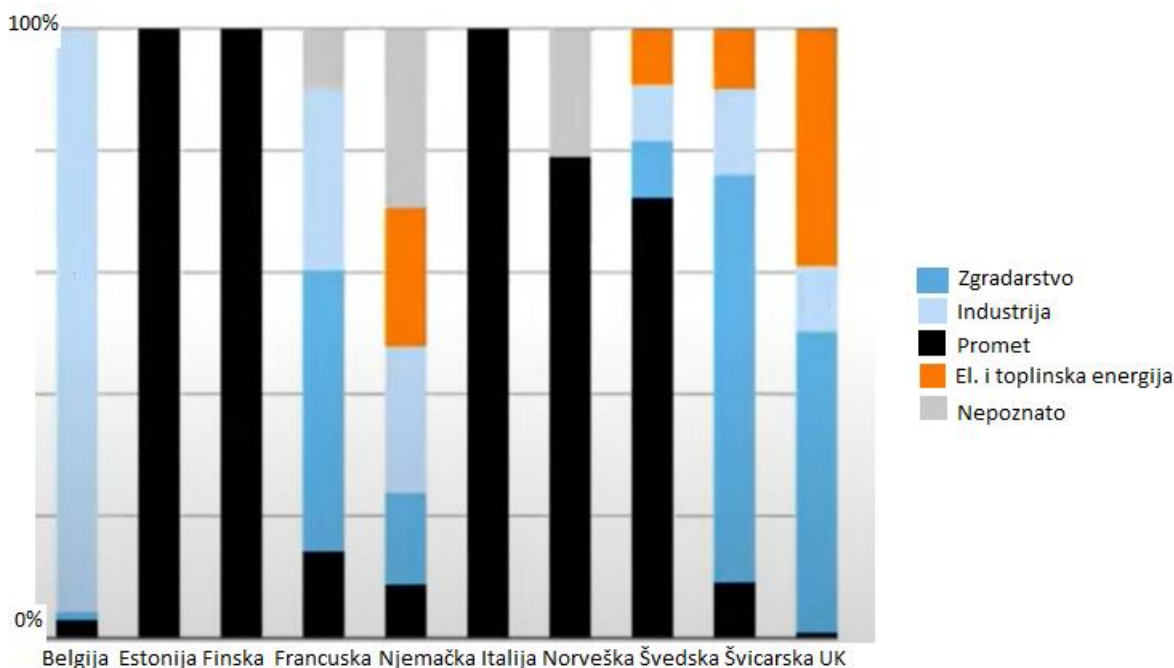


Slika 2-2. Proizvodnja biometana u razdoblju od 2011. - 2022. godine (EBA, 2023)

Proizvodnja biometana u 2022. godini porasla je za 18 % u odnosu na prethodnu 2021. godinu te se od 2018. do 2022. godine dvostruko povećala, a najveći porast bilježe Francuska, Italija, Ujedinjeno Kraljevstvo i Danska. Ukupno 24 zemlje Europe proizvode biometan, te je instalirani kapacitet postrojenja 4,5 milijardi m³ s Njemačkom kao vodećom državom glede količine proizvedenog biometana (EBA, 2023).

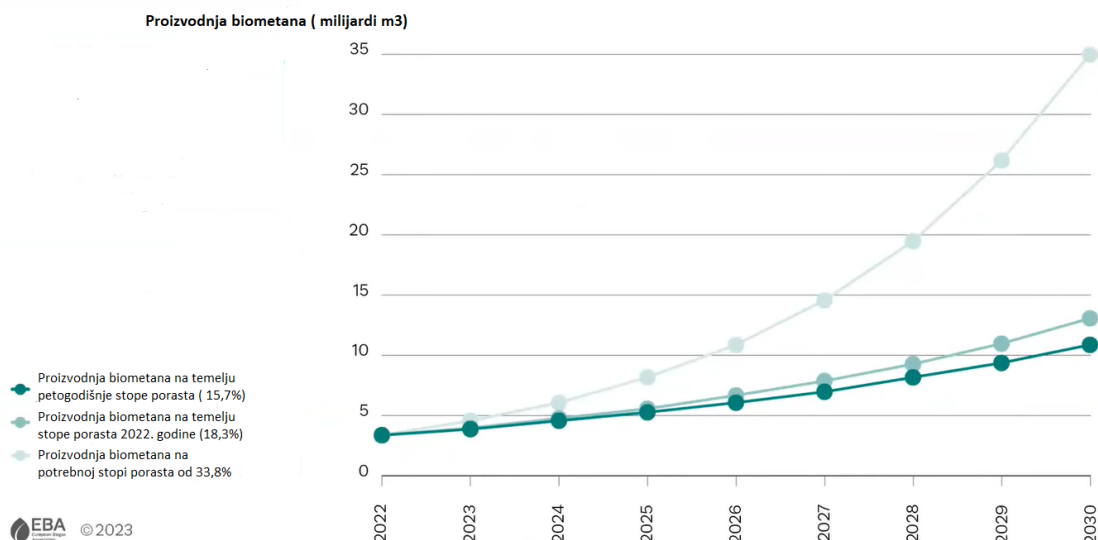
Analiza potrošnje biometana po sektorima pokazuje da se u Europi 19 % biometana koristi za transport, 22 % u zgradarstvu, 14 % za generaciju energije te je za preostalih 30 % uporaba nepoznata. Uporaba biometana različita je od zemlje do zemlje (Slika 2-3.),

primjerice, biometan u transportu najviše je integriran u Norveškoj, Švedskoj i Italiji, dok Njemačka uglavnom koristi biometan za proizvodnju toplinske i električne energije (EBA, 2023).



Slika 2-3. Potrošnja biometana po sektorima i državama (EBA, 2023)

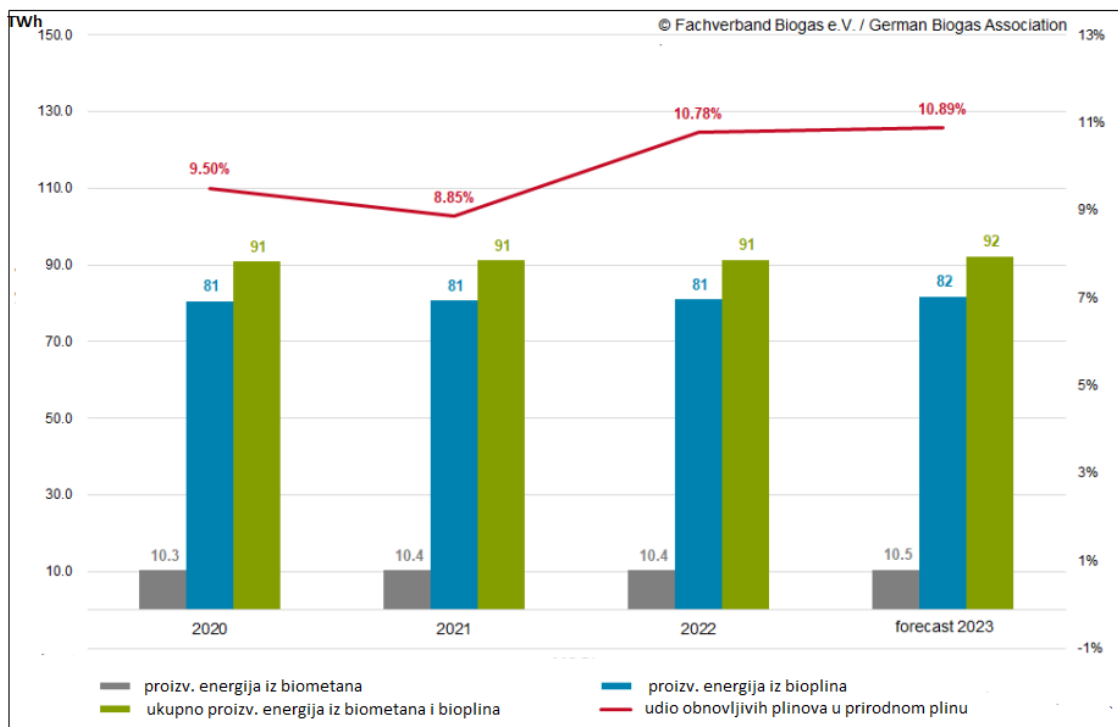
Na Slici 2-4. prikazana je trenutna i potrebna stopa rasta proizvodnje biometana. Kako bi se postigao cilj proizvodnje biometana od 35 milijardi m³/godišnje Europska zajednica za bioplin procijenila je da je potreban porast proizvodnje od 33,8 % na godišnjoj razini. Smatra se da je navedeno moguće postići uz uspostavu optimalnih tržišnih uvjeta, a dodatan poticaj daje i postignut rast u periodu od 2021. – 2022. godine od 18 %.



Slika 2-4. Trenutna i potrebna stopa rasta proizvodnje biometana (EBA, 2023)

2.1.1. Njemačka

Njemačka je najveći europski proizvođač biometana te čini trećinu sveukupne proizvodnje biometana u Europi. Prema podacima iz 2023. godine Njemačka proizvodi oko 9 milijardi m³ bioplina i biometana, dok je proizvodnja biometana nešto manja od 11 TWh, tj. manja od oko 1,13 milijardi m³ (Fachverband, 2023). Većina proizvedenog bioplina i biometana koristi se za proizvodnju toplinske i električne energije, te se intenzivno radi na integraciji biometana u transportni sustav koji trenutno čini 1 % potrošnje u sektoru. Na Slici 2-5. prikazana je energija proizvedena iz bioplina i biometana.



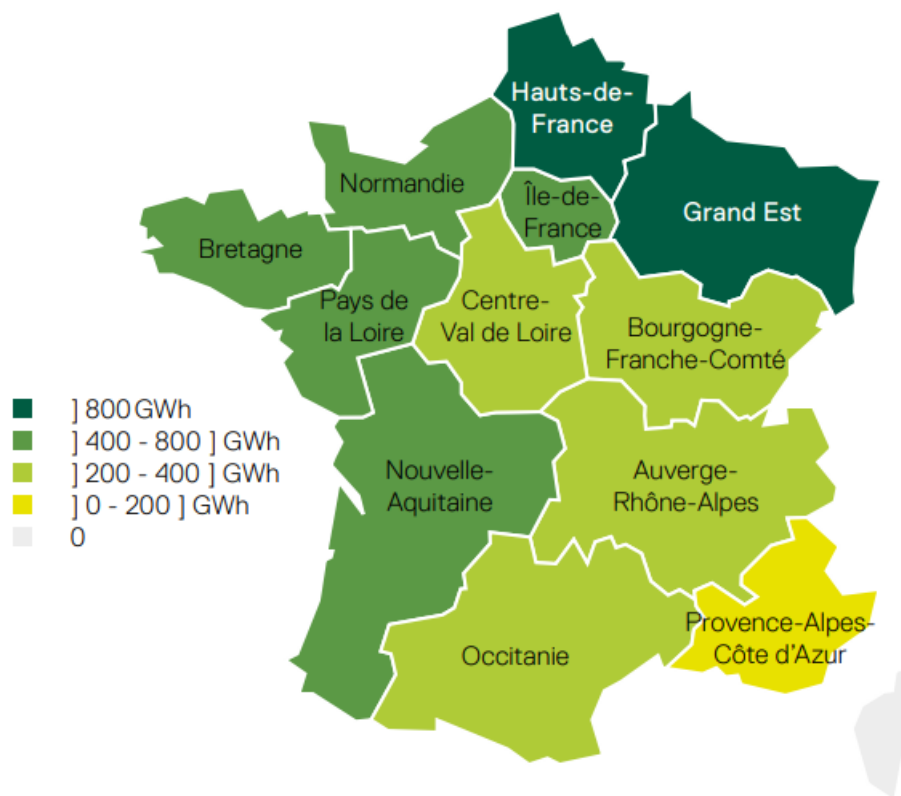
Slika 2-5. Energija proizvedena iz biometana i bioplina (Fachverband, 2023)

Podaci Njemačke zajednice za bioplin iz kolovoza 2023. godine ukazuju na udio bioplina i biometana kao 10,89 % potrošnje prirodnog plina. Ukupno instaliran broj postrojenja za proizvodnju bioplina i biometana iznosi 9909, od čega je 254 postrojenja za proizvodnju biometana (EBA, 2023). Udio proizvodnje bioplina i biometana u Njemačkoj čini 50 % ukupne proizvodnje obnovljivih plinova u Europskoj uniji, te je procijenjeno kako je čak 9,68 milijuna kućanstava opskrbljeno električnom energijom proizvedenom iz obnovljivih plinova (Fachverband, 2023). U Njemačkoj je došlo do pada proizvodnje bioplina i biometana zbog zakona uvedenog 2014. godine koji implicira smanjenje uporabe usjeva za proizvodnju energije, a navedenom je doprinio i geopolitički sukob Rusije i Ukrajine kada je došlo do regionalnog problema s uvozom žitarica (European Data Journalism Network, 2023). Od tada se proizvodnja bioplina i biometana orijentirala na ostale sirovine kao što su stajski gnoj, organski otpad i sl., te se sukladno postojećoj klimatskoj legislativi očekuje uzlazan trend potražnje za obnovljivim plinovima (Agrikomp, 2023).

2.1.2. Francuska

Francuska se smatra najbrže rastućem tržištem biometana, a navedeno je potkrepljeno činjenicom da je u periodu od godine dana, od 2021. do 2022. godine kapacitet za

proizvodnju biometana povećan za 41 % (GRTgaz, 2022). U periodu od 2015. godine do rujna 2019. godine broj postrojenja za proizvodnju biometana povećao se sa 7 na 107 postrojenja, zbog dozvole za utiskivanje biometana u mrežu plinovoda diljem Francuske (REGATRACE, 2020). Prema podacima iz 2021. godine, proizvodnja bioplina i biometana zadovoljava 3,8 % potražnje za prirodnim plinom, a iste godine u plinsku mrežu utisnuto je 0,4 milijarde m³ biometana. Na kraju 2022. godine u Francuskoj se nalazilo ukupno 514 postrojenja za proizvodnju biometana sa ukupnim kapacitetom utiskivanja u mrežu od 9 TWh, dok je od 2021. do 2022. godine izgrađeno 149 novih jedinica (GRTgaz, 2023). U plinsku mrežu u 2022. godini utisnuto je 7 TWh biometana, što je porast od 61 % u odnosu na prethodnu 2021. godinu, kada je utisnuto 4,3 TWh. Prema podacima iz 2022. godine, biometan zadovoljava 1,6 % potrošnje prirodnog plina u Francuskoj. (GRTgaz, 2023). Različita proizvodnja biometana unutar regija Francuske vidljiva je na Slici 2-6.



Slika 2-6. Regionalna proizvodnja biometana u 2022. godini u Francuskoj (GRTgaz, 2023)

Regija sa najvećom proizvodnjom biometana u 2022. godini je Grand Est sa 1628 GWh godišnje. Smatra se kako je sa svim postojećim projektima i onima u fazi realizacije, kapacitet proizvodnje i utiskivanja biometana oko 25 TWh/godišnje (GRTgaz, 2023).

2.1.3. Austrija

Prema podacima iz 2021. godine Austrija proizvodi oko 0,21 milijardu m³ bioplina i biometana, te na kraju 2022. godine broji 449 bioplinskih postrojenja i 14 postrojenja za proizvodnju biometana. Obnovljivi plinovi zadovoljavaju oko 2,1 % potrošnje prirodnog plina, te se uglavnom koriste za proizvodnju električne i toplinske energije (European Commission, 2022b). U Tablici 2-1. vidljivo je kako je količina utisnutog biometana u porastu u periodu od 2011. do 2018. godine kada je dosegla vrhunac od 170,98 GWh. Od 2020. godine količina utisnutog biometana smanjuje pa sve do 2023. ostaje otprilike podjednaka zbog manje proizvodnje samog biometana, te se trenutno oko 20 % utisnutog biometana koristi za proizvodnju električne energije (The AGCS Biomethan Register Austria, 2023). U Tablici 2-2. prikazana je količina utisnutog biometana po mjesecima u 2023. godini., te je vidljivo kako najveće količine utisnutog biometana odgovaraju i najvećoj potražnji za prirodnim plinom, tj. IV. i I. kvartalu.

Tablica 2-1. Usporedba godišnje potrošnje prirodnog plina i količine proizvedenog biometana (The AGCS Biomethan Register Austria, 2023)

AUSTRIJA	2011.	2012.	2013.	2014.	2015.	2016.	2017.	2018.	2019.	2020.	2021.	2022.	2023.
Godišnja potrošnja prirodnog plina (TWh)	90,112	91,138	86,559	78,788	84,390	87,882	95,195	90,674	94,209	90,467	96,260	86,433	75,638
Utisnuti biometan (TWh)	0,047	0,053	0,055	0,088	0,106	0,131	0,149	0,171	0,152	0,138	0,136	0,137	0,134
Udio biometana u potrošnji prirodnog plina	0,05%	0,06%	0,06%	0,11%	0,13%	0,15%	0,16%	0,19%	0,16%	0,15%	0,14%	0,16%	0,18%

Tablica 2-2. Utiskivanje biometana u mrežu po mjesecima 2023. godine (The AGCS Biomethan Register Austria, 2023)

Austrija 2023. godine Biometan utisnut u mrežu (MWh)	
Siječanj	12 042,65
Veljača	10 893,59
Ožujak	12 606,34
Travanj	10 604,83
Svibanj	10 984,98
Lipanj	10 429,66
Srpanj	9549,75
Kolovoz	9049,75
Rujan	12 327,51
Listopad	12 533,09
Studeni	11 322,80
Prosinac	11 911,29

2.1.4. Italija

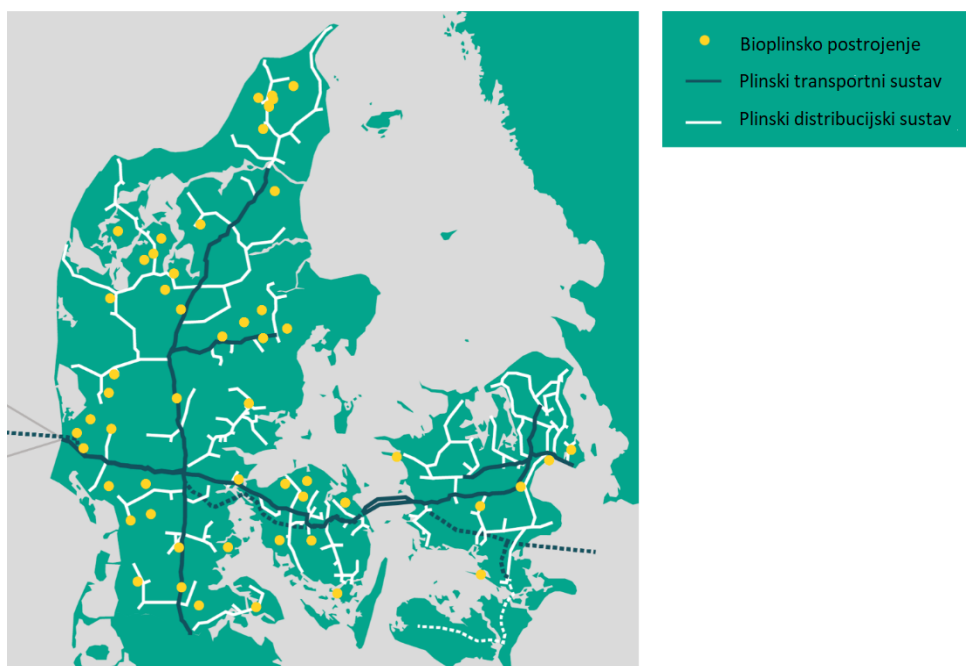
U Italiji su bioplina i biometana 2021. godine činili 3,3 % potrošnje prirodnog plina sa proizvodnjom od 2,3 milijarde m³ (European Commission, 2022b). U 2021. godini država broji oko 2000 postrojenja za proizvodnju bioplina i biometana, dok se u 2023. godini u Italiji nalazi 85 postrojenja za proizvodnju biometana (AB, 2023). Italija je prepoznatljiva po značajnoj uporabi prirodnog plina u sektoru transporta pa se smatra kako će kroz postojeću infrastrukturu CNG i LNG punionica jednostavno integrirati ukapljeni i komprimirani biometan. Također, kroz Uredbe o biometanu donesene 2018. i 2022. godine (Tablica 2-3.), nastavlja se razvoj biometanskog tržišta te daljnja implementacija u energetske miks Italije sa ciljem povećanja proizvodnje za 2,5 milijardi m³ godišnje do 2026. godine (REGATRACE, 2022).

Tablica 2-3. Godišnje kvote za proizvodnju biometana prema talijanskoj uredbi o biometanu (REGATRACE, 2022)

	2022. godina	2023. godina	2024. godina	UKUPNO
KVOTA (Sm ³ /h)	67 000	95 000	95 000	257 000

2.1.5. Danska

U Danskoj je u periodu od 2014. do 2019. godine proizvodnja bioplina i biometana porasla sa 1,39 TWh na 7 TWh (European Data Journalism Network, 2023). Danska trenutno broji 50 postrojenja za proizvodnju biometana, te prema podacima iz 2021. godine proizvodi oko 5,7 TWh biometana (EBA, 2023). Povezanost bioplinskih postrojenja s transportnim i distribucijskim sustavom vidljiva je na Slici 2-7.



Slika 2-7. Prikaz bioplinskih postrojenja u Danskoj (ENERGINET, 2022)

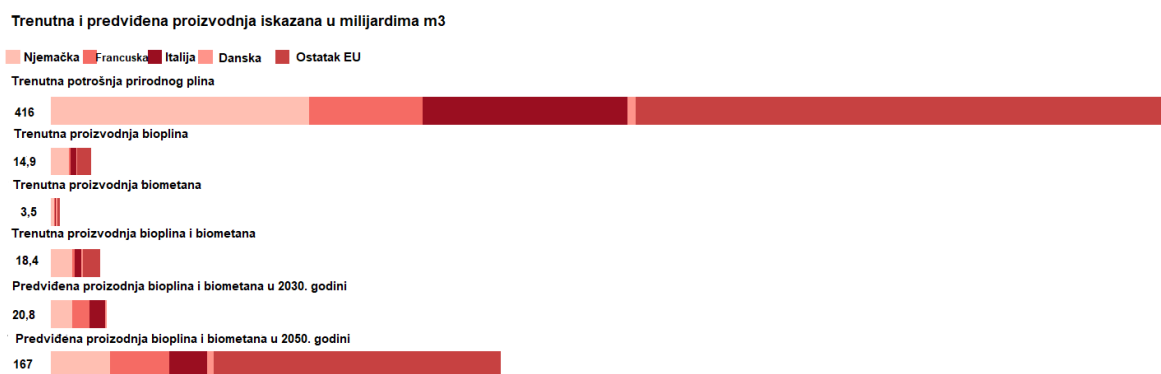
Trećina proizvedenog bioplina dolazi iz gnojiva, dok je ostatak proizveden uglavnom od organskog i poljoprivrednog otpada.

Danska je apsolutna država predvodnica glede utiskivanja biometana u plinsku mrežu s impresivnim udjelom biometana u sveukupnoj potrošnji prirodnog plina. Od 2020. pa do 2023. godine udio biometana u plinskom sustavu Danske rastao je gotovo linearno s 12 % pa do 38 % na kraju 2023. godine. Posljednji podaci iz travnja 2024. godine pokazuju kako je udio biometana u manjem padu te trenutno iznosi oko 37 % ukupne potrošnje prirodnog plina (ENERGINET, 2024).

Danska je poznata kao europska predvodnica glede uporabe zelene energije te se zbog velikih količina utisnutog biometana u plinski sustav smatra oglednim primjerkom za integraciju obnovljivih plinova u plinski sustav.

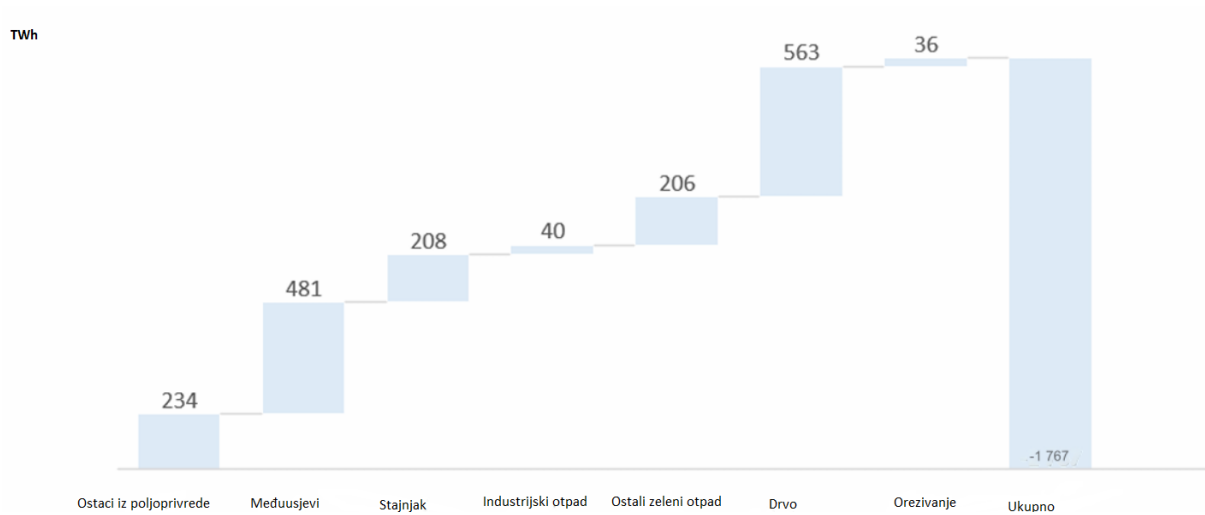
2.2. Pregled potencijala tržišta biometana u Europi

Europska unija prepoznala je biometan kao jedno od sredstava za diverzifikaciju plinskih opskrbnih pravaca, smanjenje ovisnosti o ruskom izvozu plina, ali i kao jedno od sredstava za postizanje klimatske neutralnosti do 2050. godine. Zbog svega navedenog, unutar RePower EU plana, Europska unija postavila je konkretni cilj sa doseganjem proizvodnje biometana od 35 milijardi m³ godišnje do 2030. godine (European Commission, 2022b). Prema ENGIE (2021) postojeće svjetske sirovine potrebne za proizvodnju bioplina i biometana dovoljne su da zadovolje 20 % trenutne potražnje za prirodnim plinom. Prema podacima Europske zajednice za bioplin iz 2021. godine smatra se kako će 2050. godine proizvodnja bioplina i biometana doseći 167 milijardi m³, a komparacija trenutne te predviđene proizvodnje vidljiva je na Slici 2-8.



Slika 2-8. Prirodni plin, bioplin i biometan u Europi (European Data Journalism Network, 2023)

Francuska kompanija ENGIE analizirala je potencijal proizvodnje biometana ovisno o dostupnosti sirovina diljem Europe, te je predviđen ukupni potencijal od 1700 TWh (tj., oko 174 milijardi m³) proizvedenog biometana do 2050. godine. Analiza potencijala sirovina po zemljama pokazuje da prednjači Francuska sa gotovo 240 TWh, a prate ju Njemačka s nešto više od 200 TWh te Turska s oko 170 TWh, dok je primjerice potencijal Hrvatske procijenjen na oko 12,5 TWh (ENGIE, 2021). Kada govorimo o kategorijama sirovina najveći potencijal u Europi predstavlja drvena biomasa sa potencijalom od 563 TWh, dok je sveukupna raspodjela među kategorijama vidljiva na Slici 2-9.



Slika 2-9. Potencijal proizvodnje biometana ovisno o kategoriji sirovine (ENGIE, 2021)

3. STRATEŠKI OKVIRI ZA RAZVOJ TRŽIŠTA BIOMETANA

Europska unija želi postići energetske autonomiju kroz vlastite resurse obnovljive energije te je velika indikacija na istraživanju i razvoju tehnologija proizvodnje obnovljivih plinova. Uz čisti vodik kao energent budućnosti Unija promiče razvoj bioplina i biometana kroz regulative i poticaje.

3.1. Biometan u energetskej politici Europe

U svibnju 2022. godine Europska unija je predstavila RePower EU plan kao odgovor na energetske nestabilnost zbog početka geopolitičkih sukoba u Europi koji su uvelike ugrozili sigurnost opskrbe energijom. Plan potpomaže sljedeće ciljeve (European Commission, 2022b):

- ušteda energije
- proizvodnja čiste energije
- diverzifikacija opskrbnih pravaca

Unutar RePower EU plana predstavljen je i Akcijski plan za biometan (engl. *Biomethane action plan*) kojem je ključni cilj postizanje godišnje proizvodnje biometana od 35 milijardi m³ do 2030. godine koji će zamijeniti 20 % uvezenog prirodnog plina. Navedeno uključuje i stvaranje preduvjeta za sigurno utiskivanje biometana u plinsku mrežu, razvijanje nacionalnih energetske i klimatske planova (engl. *National Energy and Climate Plans*, NECP), analizu i rješavanje uskih grla (engl. *bottlenecks*) vrijednosnog lanca te suradnju zemalja članica.

Prema posljednjem izvještaju Europske zajednice za bioplin (2023) 10 zemalja ima konkretne ciljeve za biometan unutar nacionalnih planova, 6 država navodi ciljeve za biometan u strategijama ali ih nema konkretizirane u energetske planovima, 5 zemalja ima konkretne ciljeve samo za bioplin, dok 6 zemalja nema konkretnih ciljeva. U Tablici 3-1. vidljivi su ciljevi pojedinih država za biometan uključeni u nacionalne energetske planove, dok su Belgija, Bugarska, Mađarska, Njemačka, Portugal i Rumunjska države bez konkretno definiranih ciljeva.

Tablica 3-1. Biometan unutar nacionalnih energetske i klimatskih planova pojedinih europskih država (oblikovano prema EBA, 2023)

Država	Cilj do 2030. godine
Češka	0,5 milijardi m ³
Danska	1,8 milijardi m ³ (100 % obnovljivi plin u mreži)
Estonija	0,04 milijardi m ³ (380 GWh)
Francuska	4,15 milijardi m ³ (44 TWh)
Grčka	0,2 milijardi m ³ (2,1 TWh)
Italija	5,7 milijardi m ³
Litva	0,13 milijardi m ³
Nizozemska	2 milijarde m ³
Slovačka	0,3 milijardi m ³
Slovenija	0,05 milijardi m ³ (480 GWh)
UKUPNO	15 milijardi m ³

Unutar Akcijskog plana za biometan osnovan je Industrijski savez za biometan (engl. *Biomethane Industrial Partnership*, BIP) koji promiče proizvodnju, distribuciju i korištenje biometana te u konačnici potpomaže ostvarenju ciljeva Unije vezane za biometan. Područje rada saveza dijeli se na šest osnovnih dijelova (BIP Europe, 2022):

- Razvoj nacionalnih ciljeva za biometan;
- Ubrzavanje projekata vezanih uz biometan;
- Istraživanje održivih sirovina za proizvodnju biometana;
- Minimalizacija troškova proizvodnje i povezivanje sa mrežom;
- Istraživanje, razvoj i inovacije;
- Integracija Ukrajine kao potencijalnog dobavljača održivog biometana.

Prije predstavljanja samog Akcijskog plana za biometan i postavljanja konkretnih ciljeva, Europska unija je financiranjem raznih projekata inicirala uporabu obnovljivih plinova. Pet ključnih završenih projekta vidljivi su u Tablici 3-2.

Tablica 3-2. Završeni projekti Europske unije vezani uz bioplin i biometan (oblikovano prema European Commission, 2022a)

Naziv	Cilj	Trajanje
Bin2Grid	Proizvodnja biometana iz biootpada	1.1.2015. – 31.12. 2017
BiogasAction	Poticanje održive proizvodnje bioplina	1.1.2016. – 31.12.2018.
BIOSURF	Registriranje i certifikacija biometana radi međunarodne trgovine	1.1.2015. – 31.12.2017.
REGATRACE	Poticanje rasta tržišta biometana u Europi	1.6.2019. – 30.11.2022.

3.1.1. Aktualni projekti

BIOMETHAVERSE jedan je od trenutno najznačajnijih projekata glede biometana u Europi. Naime, radi se o petogodišnjem projektu koji nastoji diversificirati tehnologiju za pridobivanje ovog obnovljivog plina, minimalizirati troškove proizvodnje te u konačnici i proširiti uporabu samog biometana (Biomethaverse, 2023).

GreenMeUp još jedan je od alata za lakšu integraciju biometana unutar Europske unije. Navedeni projekt započeo je 1. kolovoza 2022. godine, a planira se provoditi do 2025. godine sa ciljem pružanja osnova za daljnji razvitak energetske nacionalne politike te razvoj tržišta biometana. Projekt se temelji na analiziranju postojećih regulatornih uvjeta te dinamici tržišta kako bi se smanjio odmak pojedinih zemalja glede proizvodnje biometana u odnosu na druge države članice (GreenMeUp, 2022).

NET- Fuels je projekt koji je započeo 1.11.2022. godine, a očekivano trajanje provedbe je do 31.10.2026. godine. Ovim projektom istražuje se mogućnost povećanja efikasnosti pretvorbe poljoprivrednog otpada u biometan sa negativnim emisijama ugljikova dioksida. Ukoliko projekt bude uspješan, kombinacijom termalnih i bioelektrokemijskih procesa CO₂ bi se odvajao i pohranjivao u tlo i proizvodio bi se ekološki i ekonomski održiv obnovljivi plin sa negativnim emisijama (NET- Fuels, 2022).

FlexSNG predstavlja inovacije u samom procesu uplinjavanja gdje se kao konačan rezultat proizvodi sintetički prirodni plin (engl. *Synthetic Natural Gas*, SNG) i biougljen te se oba produkta koriste za proizvodnju toplinske i električne energije. Naime, projekt nastoji uz što manje troškove proizvesti kvalitetan plin iz manje kvalitetnih sirovina tj. otpada. Navedeni projekt je započeo 1.6. 2021.godine, a očekivano trajanje je do 31.5. 2024. godine (FlexSNG, 2021).

Projekt CRONUS ima za cilj postizanje godišnje proizvodnje od preko 10 milijuna litara ugljično negativnih biogoriva. Projekt koji je započeo 1.12.2022. godine i završava 2026. godine nastoji postići negativne emisije u proizvodnji bioplinova hvatanjem i skladištenjem otpadnih plinova nastalih u samome procesu (European Commission, 2022a).

Uz navedene, Europska unija financira niz projekata kao što su CRONUS, DESIRED, CarbonNeutralLNG, HYFUELUP i sl., kako bi se promicala proizvodnja obnovljivih plinova te u konačnici postigao siguran, održiv i konkurentan energetske sektor. Navedeni projekti i europska politika biometana u konačnici potpomažu postizanje cilja Europskog zelenog plana (engl. *European Green Deal*) klimatske neutralnosti do 2050. godine.

3.2. Biometan u energetskej politici Hrvatske

Hrvatska je kao odgovor na europske energetske politike koje teže ka održivom energetskej sektoru, 2020. godine predstavila *Strategiju energetskej razvoja Republike Hrvatske do 2030. s pogledom na 2050. godinu* (NN 25/2020) te 2021. godine *Strategiju niskougljičnog razvoja Republike Hrvatske do 2030. s pogledom na 2050. godinu* (NN 63/2021). U odnosu na zemlje iz poglavlja 3.1. sa konkretnim ciljevima za biometan do 2030. godine, Hrvatska je jedna od zemalja koja nema definirane nikakve konkretne ciljeve glede proizvodnje ili udjela biometana u energetskej miksu. Naime, unutar strategija, prirodni plin se razmatra kao tranzicijsko gorivo te se biometan spominje kao dekarboniziran plin koji će koristiti postojeću plinsku infrastrukturu za transport i distribuciju.

Prema Strategiji energetskej razvoja Republike Hrvatske do 2030. s pogledom na 2050. godinu (2020) tehnički potencijal bioplina i biometana na području Republike Hrvatske procijenjen je na 1,62 – 3,19 TWh/god.

U Strategiji niskougljičnog razvoja Republike Hrvatske do 2030. s pogledom na 2050. godinu (2021) biometan se spominje u konceptu uporabe bioplina za pridobivanje biometana, električne i toplinske energije.

4. PROIZVODNJA I SASTAV BIOMETANA

Trenutno su za proizvodnju biometana u primijeni 3 moguća procesa od kojih proces anaerobne digestije uz kasniju obradu proizvedenog bioplina čini 90 % ukupne proizvodnje (ETIP, 2020). Procesi koji će biti opisani u sljedećim poglavljima međusobno se razlikuju ovisno o ulaznim sirovinama, energiji potrebnoj za rad te u konačnici i izlaznom sastavu proizvedenog plina.

4.1. Anaerobna digestija

Anaerobna digestija biokemijski je proces kojim se organska materija razlaže djelovanjem bakterija u odsustvu kisika pri čemu nastaju digestat i bioplin. Prvotni korak je primarna obrada materije koja nakon grubog čišćenja odlazi u digester gdje se u kontroliranim uvjetima tlaka i temperature odvijaju sljedeća četiri procesa (Li et al., 2017):

- hidroliza,
- acidogeneza,
- acetogeneza,
- metanogeneza.

Hidroliza je prva faza anaerobne digestije gdje se organske tvari razgrađuju na jednostavniju materiju, tj. polimeri se razgrađuju u monomere i oligomere. Nakon transformacije ugljikohidrata u glukozu, masti u masne kiseline i proteina u aminokiseline slijedi acidogeneza. U drugoj fazi razgradnja se nastavlja fermentacijom te na kraju faze nastaju acetati, ugljikov dioksid i vodik. Treća faza zapravo koegzistira sa metanogenezom gdje se produkti koji se ne mogu pretvoriti direktno u metan transformiraju u metanogene spojeve. Metanogeneza je posljednja, ali i najsporija faza cjelokupnog procesa gdje u konačnici nastaju voda, ugljikov dioksid (CO_2) i metan (CH_4) (Arogo Ogejo et al., 2018).

Za proces anaerobne digestije najčešće se koriste stajski gnoj i gnojnice, ostaci i nusproizvodi iz poljoprivredne proizvodnje, razgradivi organski otpad iz poljoprivredne i prehrambene industrije, organski dio komunalnog otpada i energetski usjevi (EPA, 2024).

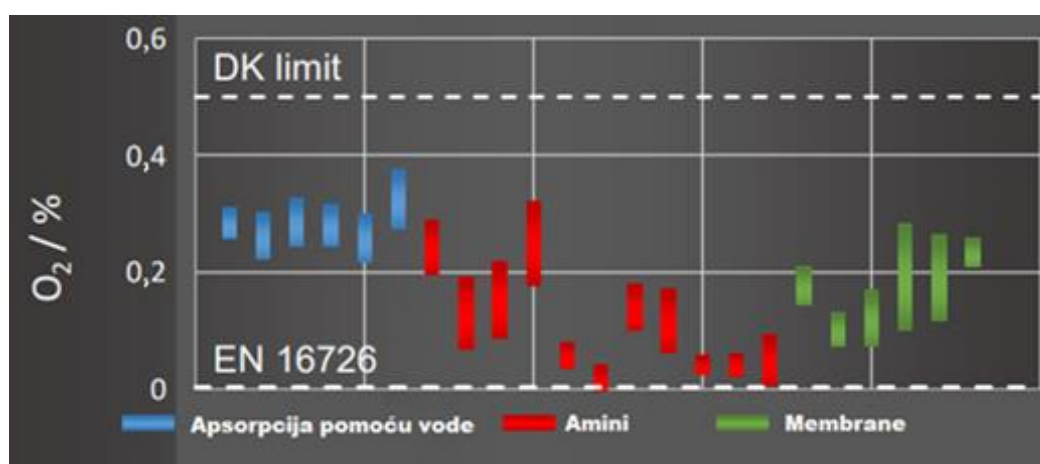
Nakon što je proizveden bioplin, slijedi proces obrade bioplina tj., transformacija u biometan. Proizvedeni bioplin sadrži oko 50 - 75 % metana, 25 - 40 % ugljikova dioksida te nečistoće kao što su primjerice sumporovodik (H_2S) i voda (H_2O). Tijekom obrade bioplina CO_2 i ostale nečistoće uklanjaju se tehnologijama koje se koriste i u naftno –

plinskoj industriji za čišćenje prirodnog plina. Najčešće se koriste kemijska apsorpcija pomoću amina ili vode, adsorpcija s promjenom tlaka (engl. *Pressure swing adsorption*, PSA) i membrane, a navedeni procesi međusobno se razlikuju ovisno o izlaznoj čistoći biometana, gubitcima metana i troškovima. Najzastupljenija metoda obrade bioplina je pomoću membrana sa čak 47 % zastupljenosti, dok ju slijede apsorpcija pomoću vode sa 17 % te apsorpcija pomoću amina sa 12 % (ENTSOG, 2023). Tablica 4-1. te Slika 4-1. prikazuju razlike u proizvedenom biometanu ovisno o metodi obrade bioplina.

Tablica 4-1. Pregled najčešćih tehnologija obrade bioplina (DGC, 2021)

Tehnologija obrade	Sadržaj kisika u izlaznom plinu	Gubici CH ₄	Mogućnost uklanjanja CO ₂	Cijena (EUR2018/m ³)*
Apsorpcija pomoću amina	<0,02 %	0,05 %	visoka	0,06-0,09
Apsorpcija pomoću vode	0,25 %	1 %	85 %	0,08-0,10
PSA	nizak	0,5 %	visoka	0,10-0,11
Membrane	nizak	1-2 %	visoka	?

* kapitalni (engl. *capital expenditure*, CAPEX) i operativni troškovi (engl. *operating expense*, OPEX) za kapacitet od 1500 Nm³/h



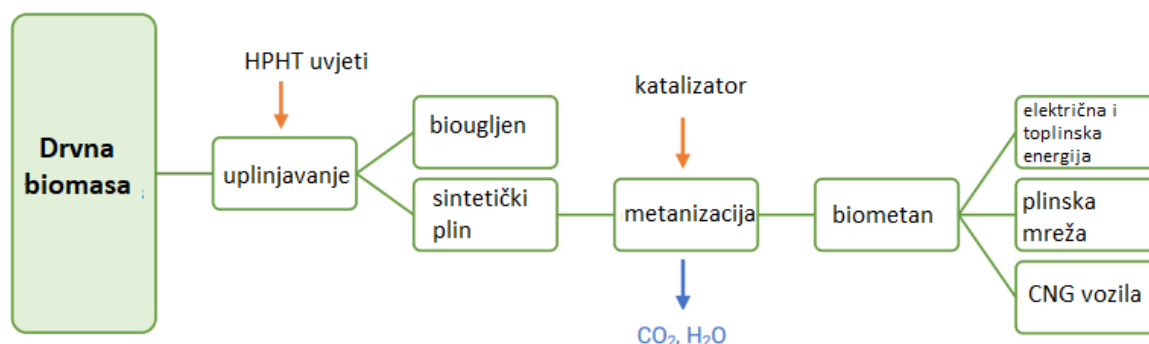
Slika 4-1. Sadržaj kisika u izlaznom plinu ovisno o metodi obrade bioplina (DGC, 2022)

Najnovija istraživanja pokazuju kako aminska tehnologija koja je u uporabi od 2018. godine i novije, proizvodi biometan sa najmanjim udjelom kisika, točnije < 0,01 %, pa bi se obrada bioplina u budućnosti trebala okrenuti poboljšanoj aminskoj tehnologiji ili membranama (DGC, 2022).

Osvrt na cijeli proizvodni lanac biometana metodom anaerobne digestije pokazuje da, najveći troškovi se odnose na samu sirovinu, tj. biomasu (30 %), kapitalni i operativni troškovi iznose oko 25 %, dok sam proces obrade bioplina iznosi oko 10 % ukupnih troškova procesa (DGC, 2021).

4.2. Uplinjavanje biomase i metanizacija

Proces uplinjavanja (Slika 4-2.) najčešće koristi drvenu biomasu pri uvjetima visoke temperature (od 700 – 800 °C) i visokog tlaka (engl. *high temprature, high pressure*, HTHP) i minimalnom sadržaju kisika. Produkti ovog procesa su sintetički plin kao mješavina ugljikova monoksida (CO), ugljikova dioksida (CO₂) vodika, metana te biougljen. U konačnici se pridobiveni sintetički plin pročišćava procesom metanizacije kako bi se proizveo biometan.



Slika 4-2. Proizvodnja biometana procesom uplinjavanja i metanizacije (ETIP, 2020)

Osim prikazanog termokemijskog procesa uplinjavanja, također postoje i pilot projekti u Francuskoj i Nizozemskoj koji koriste hidrotermalno uplinjavanje za proizvodnju biometana. Proces se temelji na zagrijavanju sirovine zasićene vodom te kompresije do superkritičnih vrijednosti koje su pogodne za generiranje biometana sa visokim udjelom metana (Pavičić et al., 2022).

GoBioGas najznačajniji je demonstracijski projekt za proces uplinjavanja biomase sa ciljem omogućavanja komercijalne proizvodnje biometana navedenom metodom. Postrojenje GoBiGas, smješteno u Gothenburgu, ima kapacitet proizvodnje 20 MW biometana koji se isporučuje u plinski sustav Švedske.

Rezultati su pokazali mogućnost efikasnosti procesa od 70 % pretvorbe drvene biomase ovisno o kvaliteti te primjeni prethodnog sušenja sirovine (Larsson et al., 2018). Projekt je kao glavni cilj definirao proizvodnju visokokvalitetnog biometana procesom uplinjavanja uz adekvatnu kvalitetu za direktno utiskivanje u mrežu te je kao takav baza za sve buduće projekte.

Efikasnost procesa, te emitirane količine stakleničkih plinova razlikuju se ovisno o odabranoj metodi pridobivanja biometana. Usporedba anaerobne digestije i uplinjavanja biomase vidljiva je u Tablici 4-2.

Tablica 4-2. Usporedba metoda za pridobivanje biometana (oblikovano prema Li et al., 2017)

Proces	Vrsta procesa	Sirovina	Produkti	Tlak i temperatura	Efikasnost	Emisije stakleničkih plinova
Anaerobna digestija	Biokemijski	Razne vrste otpada	Biometan i digestat	Temperatura okoline	62-64 %	Bez
Uplinjavanje biomase	Termokemijski	Drvena biomasa	Biometan i biougljen	HHP uvjeti	65 %	Potrebna kontrola

4.3. Power to Methane (P2M)

Power to Methane (P2M) proces (Slika 4-3.) jedno je od rješenja za višak električne energije generirane iz obnovljivih izvora tijekom povoljnih uvjeta. Naime, vodik se smatra idealnim prijenosnikom energije tijekom povoljnih meteoroloških uvjeta kao što su adekvatna brzina vjetra ili pak sunčevo zračenje te je upravo on baza navedenog procesa. Proces se temelji na metanizaciji vodika i ugljikova dioksida dobivenog iz proizvodnje bioplina, dimnih plinova i sl.



Slika 4-3. Power to Methane proces (ETIP, 2020)

Prvi proces u P2M proizvodnom lancu predstavlja elektroliza tj., transformacija „zelene“ električne energije u kemijsku energiju u obliku vodika. Za navedeni proces potrebna je voda sa soli ili mineralima, elektrode te izvor energije. Molekule vode razlažu se pod djelovanjem istosmjerne struje dok katoda i anoda koje su međusobno odvojene membranom, privlače ione različitih naboja tj. vodik i kisik. Postoje 3 osnovne vrste elektrolizatora ovisno o vrsti korištenog elektrolita (Panić, 2022):

1. Alkalni elektrolizatori (engl. *Alkaline Electrolyser*, AEL)

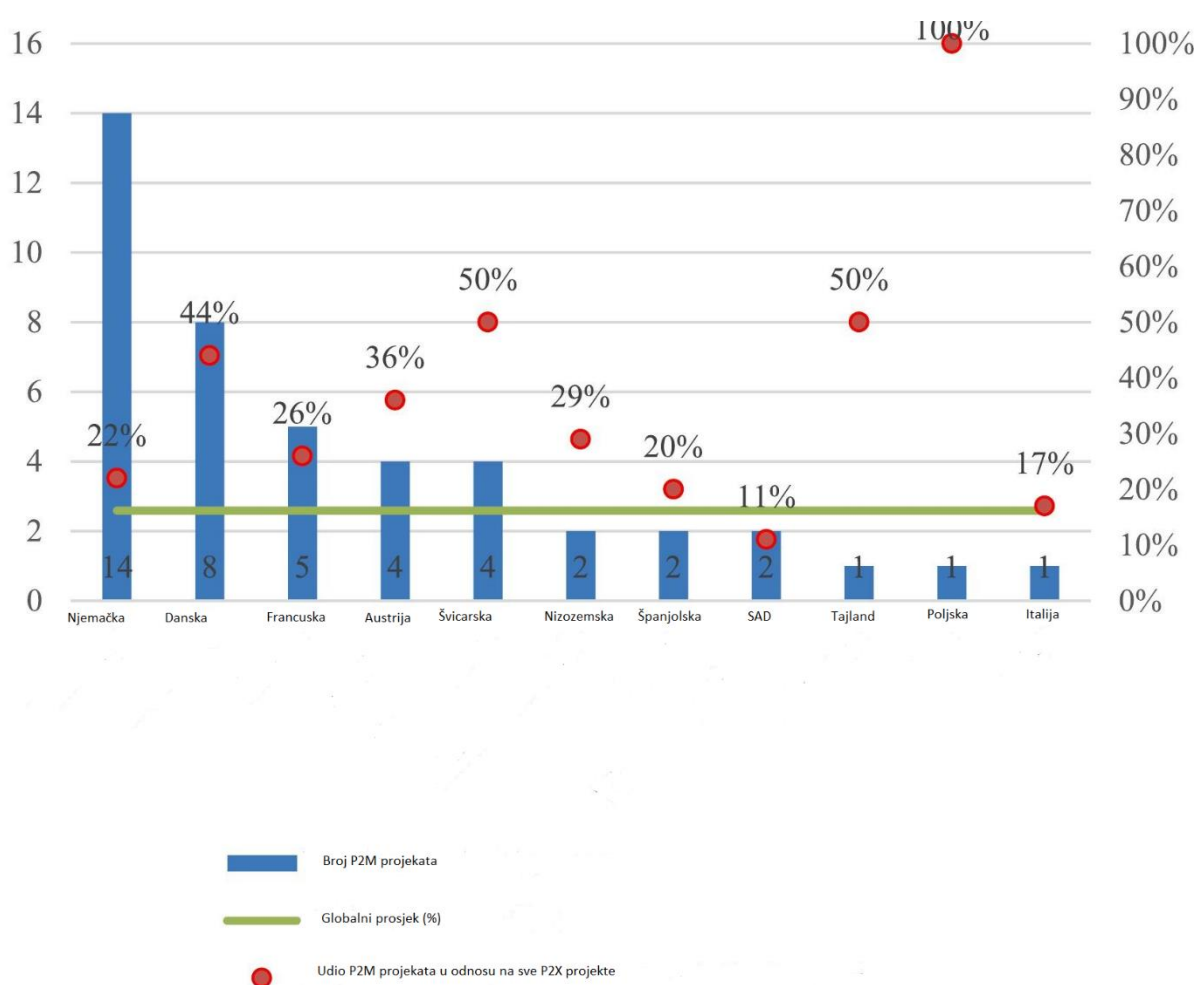
Alkalni se elektrolizator kao elektrolit koristi otopina kalijevog hidroksida (KOH) ili natrijevog hidroksida (NaOH) u vodi, no u češćoj primjeni je kalijev hidroksid zbog veće ionske vodljivosti. Ova tehnologija je u odnosu na ostale najrasprostranjenija glede uporabe, komercijalno dostupna i kao takva troškovno najpristupačnija, no, uporabom navedenih elektrolita često se javlja korozija materijala.

2. Elektrolizatori s protonskom izmjenjivačkom membranom (engl. *Proton Exchange Membrane Electrolyser*, PEMEL)

Kod PEMEL elektrolizatora tekući se elektrolit zamjenjuje s protonskom izmjenjivačkom membranom. Prednost PEMEL elektrolizatora je kompaktna i fleksibilna izvedba. Nedostatak PEMEL elektrolizatora su visoka cijena materijala od kojih se izrađuju elektrode i membrana, kratak radni vijek i potreba za korištenjem destilirane i deionizirane vode. PEMEL tehnologija nalazi se tek u ranoj fazi komercijalizacije, no valja naglasiti kako se upravo navedena tehnologija smatra najboljim izborom za P2M postrojenja zbog mogućnosti apsorbaranja isprekidanih količina „zelene“ električne energije (Ghaib i Fares, 2018).

3. Visokotemperaturni keramički elektrolizatori (engl. *Solid Oxide Electrolyzer*, SOEL)

Visokotemperaturni keramički elektrolizatori rade na principu elektrolize vodene pare. Rade na visokim temperaturama, najčešće između 700 °C i 1000 °C što povećava efikasnost procesa elektrolize i do 90 %, ali ubrzava degradaciju komponenata elektrolizatora. SOEL tehnologija koristi manje električne energije za proces elektrolize u odnosu na druge vrste elektrolizatora zbog visoke radne temperature. Iz navedenog razloga su prikladni za implementaciju u industrijskim sustavima gdje je toplina nusproizvod ili otpadni produkt (Panić, 2022).



Slika 4-4. P2M projekti u Europi i svijetu (Pintér, 2024)

Na Slici 4-4. vidljivo je kako se od ukupnih 44 P2M projekata, većina odnosi na Europu, dok su 2 u Sjedinjenim Američkim Državama (SAD), te 1 na Tajlandu. Na globalnoj razini, 17 % svih P2X (Power to X) projekata odnosilo se na P2M procese, tj. procese koje uključuju i metanizaciju CO₂ i H₂. Na europskoj, ali i globalnoj razini

Njemačka je, kao i u samoj proizvodnji biometana, predvodnica i po broju P2M projekata sa ukupno 14 projekata (Pintér, 2024).

P2M tehnologija zbog iskorištavanja viškova „zelene“ električne energije i recikliranja CO₂ može imati važnu ulogu u održivom energetsom sektoru. Kako bi se sama tehnologija integrirala u praksu, potrebno je daljnje istraživanje i razvijanje cjelokupnog proizvodnog lanca.

4.4. Sastav biometana

U poglavlju 4.1. vidljivo je kako se ovisno o uporabi različite tehnologije razlikuje i sastav biometana. Tehnologije kao što su membrane ili apsorpcija s promjenama tlaka (PSA) čiste plin dublje, no također zahtijevaju veće troškove u odnosu na neke ostale metode manje efikasnosti glede odvajanja kisika.

Prisutnost kisika u biometanu najčešće je posljedica obrade bioplina (npr. apsorpcija pomoću vode), desulfurizacije ili nesavršenosti sustava tj., mogućnosti ulaska zraka u sustav (ENTSOG, 2023). U Tablici 4-3. prikazane su razlike u sastavu bioplina, biometana te prirodnog plina.

Tablica 4-3. Sastav bioplina, biometana i prirodnog plina (ETIP, 2020)

Sastav plina	Bioplin	Biometan	Prirodni plin
CH ₄	50-75 %	94-99,9 %	93-98 %
CO ₂	25-45 %	0,1-4 %	1 %
Dušik	<2 %	<3 %	1 %
Kisik	<2 %	<1 %	-
Vodik	<1 %	U tragovima	-
H ₂ S	20-20 000 ppm	<10 ppm	-
amonijak	U tragovima	U tragovima	-
Etan	-	-	3 %
Propan	-	-	<2 %
Siloksani	U tragovima	-	-
Voda	2-7 %	-	-
Hd (donja ogrjevna vrijednost)	16-28MJ/m ³	36 MJ/m ³	37-40 MJ/m ³
Hg (gornja ogrjevna vrijednost)	17,75-31,08 MJ/m ³	39,96 MJ/m ³	41,07 -44,4 MJ/m ³

Standard EN16726 utvrđuje kriterije kvalitete za prirodni plin, dok se standardi EN1623-1 i EN1623-2 odnose na norme glede utiskivanja biometana u mrežu prirodnog plina, njegovu integraciju, te sigurnu upotrebu u transportnom sektoru.

EN 16723-1 (Tablica 4-4.) standard odnosi se na specifikaciju biometana za sigurno utiskivanje u plinsku mrežu, dok se EN 16723-2 (Tablica 4-5.) odnosi na specifikaciju motornih goriva.

Tablica 4-4. EN 16723 - 1 standard (GERG, 2021)

Standard	Komponenta	Vrijednost
EN 16726	Točka rosišta ugljikovodika	max -2 °C
EN 16726	Sumpor	po EN 16 726 standardu
ISO 8573-2; ISO 8573-4	Nečistoće	Minimalne
EN 16723 - 1	CO	max 0,1%
EN 16723 - 1	Silicij	0,3 – 1 mg Si/m ³
EN 16723 - 1	NH ₃ , amini	10 mg/m ³ u prisustvu vode

Tablica 4-5. EN 16723 - 2 standard (GERG, 2021)

Standard	Komponenta	Vrijednost
EN 16726	H ₂ S	5 mg/m ³
EN 16726	Točka rosišta ugljikovodika	max -2 °C
EN 16723 – 2	Metanski broj	min 80
EN 16723 – 2	Točka rosišta vode	-10 do - 30°C ovisno o klasi
EN 16723 – 2	Nečistoće	Minimalne; prijedlog <5 mikrona prašine
EN 16723 – 2	Ukupni sumpor (S)	30 mg S/ m ³
EN 16723 – 2	Ukupni silicij	0,3 mg Si/m ³

U Tablicama 4-4. i 4-5. vidljivo je kako pitanje kisika nije definirano, te on i dalje predstavlja najveći izazov glede proizvodnje i potrošnje biometana, a Europska zajednica za bioplin najavljuje standardizaciju navedenog do 2025. godine. Uz navedeno, trenutno se prikupljaju informacije za reviziju standarda glede definiranja Wobbeovog indeksa, relativne gustoće te ogrjevne vrijednosti (EBA, 2024).

Europska skupina za istraživanje plina (engl. *The European Gas research group*, GERG) trenutno broji nekoliko projekata u provedbi glede integracije biometana u energetske sektor.

Neki od najznačajnijih završenih projekata ali i onih u provedbi i su (GERG, 2016):

- BIOSTAR2c – uklanjanje tehničkih barijera za standardizaciju biometana (1.siječnja 2023. - 31. prosinca 2024.);
- Najbolje prakse za utiskivanje biometana (svibanj 2022. – 2023.)
- BiometCAP – Protokol za SI-jevu verifikaciju metoda za ocjenu usklađenosti biometana (listopad 2022. – rujan 2025.);
- Uklanjanje tehničkih barijera za utiskivanje biometana u plinske mreže (2016. – trenutno).

4.4.1. Definiranje problematičnih komponenti biometana

Unutar projekta uklanjanja tehničkih barijera za utiskivanje biometana u plinske mreže koji se provodi od 2016. godine definirane su 3 osnovne faze u kojima su prikazane problematične komponente biometana te njihov utjecaj na plinsku infrastrukturu.

Unutar 1. faze (SA/CEN/RESEARCH/475/2017-07) projekta definirane su sljedeće problematične komponente:

- siloksani,
- sumporovodik,
- kisik,
- vodik,
- terpeni.

Glede siloksana promatrao se utjecaj na krajnje potrošače tj., na industrijske bojlere i teška vozila, te su definirani problemi slabijeg odaziva ionizacijskog senzora, taloženje na hladnijim dijelovima, abrazija materijala i sl. Sumporovodik utječe na same elemente vozila prilikom izgaranja, točnije na sposobnost rada katalizatora, uređaja za

pročišćavanje ispušnih plinova motora s unutarnjim izgaranjem. Utjecaj kisika definiran je kroz razvoj korozije elemenata plinske infrastrukture te problematike u podzemnim skladištima plina (GERG, 2019).

Terpeni unutar biometana ovise o sezonskim varijacijama i prirodi biomase koja se koristi, problematični su glede potencijalnog suzbijanja mirisa odoranta, skraćivanja radnog vijeka deodorizacijskih jedinica zbog uranjenog zasićenja apsorbenta te mogućnosti stvaranja taloga na kompresorima (ENTSOG, 2023).

DGC (Danish Gas Technology Centre) proveo je istraživanja u svrhu određivanja količine vodika u biometanu nakon njegove proizvodnje, te je u 40 proizvodnih jedinica određena prosječna vrijednost izlaznog vodika u biometanu od 0,02 % (ENTSOG, 2023). Također, uz srednje vrijednosti određena je i najveća količina vodika od 0,12 % u izlaznom biometanu, što ukazuje na pažnju koja se mora posvetiti vodiku unutar biometana posebice zbog izlazne kvalitete plina te sklonosti kemijskim reakcijama.

Sljedeće faze 2b i 2c unutar projekta uklanjanja tehničkih barijera za utiskivanje biometana u plinske mreže uključuju (GERG, 2019):

- Eksperimentalne projekte na operativnim industrijskim bojlerima;
- Operativna svojstva senzora teških vozila;
- Eksperimentalni projekti s analizom posljedica H₂S na katalizator te utjecaj na funkcije rada motora vozila;
- Utjecaj kisika na podzemna skladišta plina;
- Definiranje mikroorganizama prisutnih u biometanu;
- Evaluaciju nastanka korozije u plinskoj infrastrukturi;
- Poboljšanje znanja o biometanu.

U svrhu postizanja ciljeva klimatske neutralnosti do 2050. godine, Europsko povjerenstvo za standardizaciju (engl. *European Committee for Standardization*, CEN) od 2022. godine radi na reviziji standarda EN 16726 za kvalitetu plina. Revizija koja će obuhvaćati grupu H (engl. *High Calorific Value Gas*) odnositi će se na sljedeće parametre (ENTSOG, 2023):

- Wobbeov indeks,
- udio vodika i minimalna relativna gustoća plina,
- kisik,

- sumpor,
- metanski broj.

Razlike navedenih parametara između biometana i prirodnog plina različita sastava vidljivi su u Tablici 4-6.

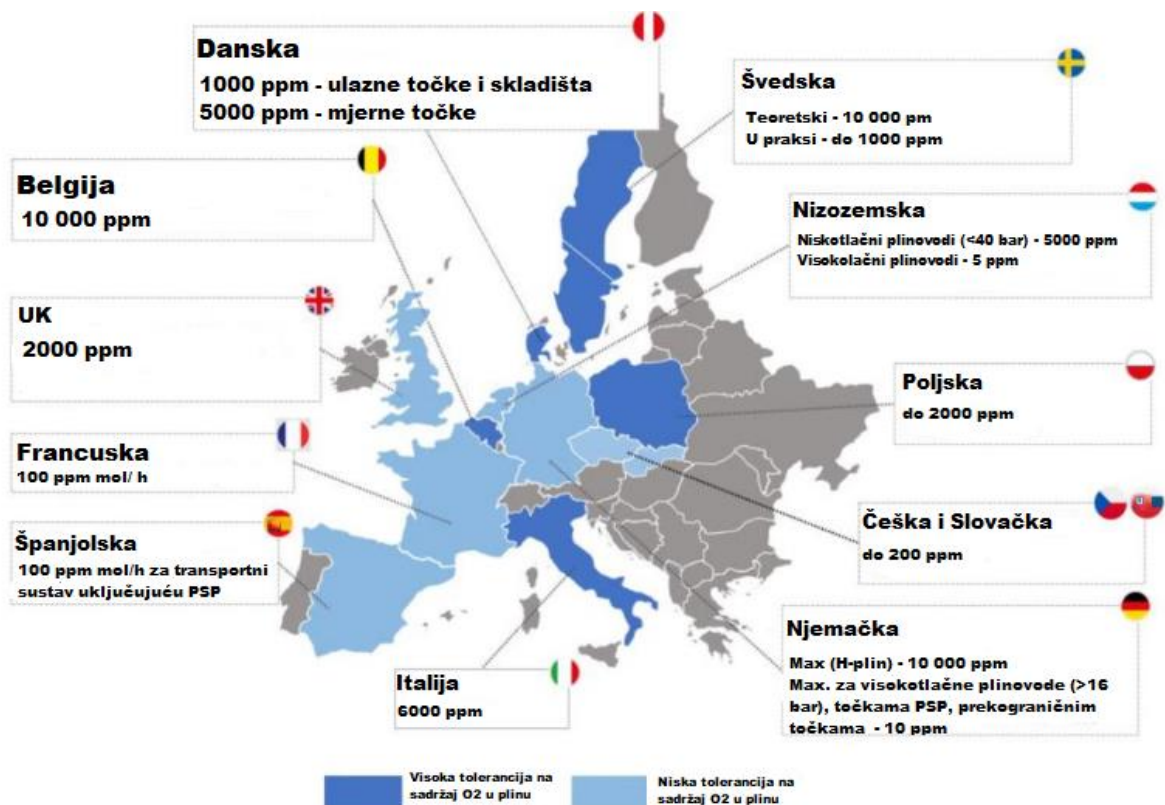
Tablica 4-6. Prirodni plin različita podrijetla i biometan (Koturbash, 2021)

	Prirodni plin – Rusija (grupa H)	Prirodni plin – Danska (grupa H)	Prirodni plin – Njemačka (grupa L)	Biometan
CH ₄	96,96 %	90,07 %	86,46 %	96,15 %
O ₂	< 10 ⁻³ %	< 10 ⁻³ %	< 10 ⁻³ %	0,19 %
Ukupni S	<3 mg/m ³	<3 mg/m ³	<3 mg/m ³	<3 mg/m ³
Hg	40,3 MJ/m ³	43,7 MJ/m ³	35,4 MJ/m ³	38,3 MJ/m ³
Gustoća	0,74 kg/m ³	0,81 kg/m ³	0,81 kg/m ³	0,76 kg/m ³
Wobbeov indeks	53,1 MJ/m ³	55 MJ/m ³	44,7 MJ/m ³	50 MJ/m ³
Metanski broj	90	72	97	102

5. BIOMETAN U PLINSKOM TRANSPORTNOM SUSTAVU

U Europi, većina proizvodnih postrojenja spojena je direktno na distribucijsku mrežu, točnije 58 %, dok je 19 % postrojenja spojena na magistralne plinovode. Ostatak proizvodnih postrojenja ili nema spoj na plinsku infrastrukturu ili je on nepoznat. Također, primjetne su velike varijacije glede spoja na plinski transportni sustav za različite države, tako primjerice, u Austriji (oko 92 %) i Danskoj (oko 98 %) većina postrojenja spojena je na distribucijsku mrežu, dok u Italiji i Njemačkoj prevladava spoj na magistralni sustav (ENTSOG, 2023).

Kvaliteta prirodnog plina određuje se na nacionalnoj razini te se ona definira na temelju CEN standarda ili ovisno o nacionalnoj strategiji i postojećoj plinskog infrastrukturi. Na Slici 5-1. vidljive su razlike među državama Europe glede tolerancije kisika u plinu. Belgija, Danska, Švedska, Poljska i Italija pripadaju državama sa visokom tolerancijom kisika u plinskoj mreži, dok ostale imaju relativno nisku toleranciju na kisik.



Slika 5-1. Razina tolerancije kisika u plinu u europskim državama (EBA, 2024).

Prikazane razlike u dozvoljenoj količini kisika otežavaju i predstavljaju problem prekogranične trgovine biometanom. Iako postoji varijacija tolerancije kisika na različitim točkama transportnog sustava (skladišta – granične točke i sl.), smatra se kako će se tek

završetkom revizije EN 16726 standarda za kvalitetu plina 2025. godine, postići ujednačavanje standarda među državama te samim time i harmonizacija jedinstvenog europskog plinskog tržišta.

Danska kao jedan od najvećih proizvođača biometana susrela se sa problemom prekogranične trgovine, no pronašla je i adekvatna rješenja. Naime, danski transportni sustav ima 4 izlazne točke, a to su: Poljska, Njemačka, Švedska i izlaz na distribucijsku mrežu. Svaka izlazna točka ima različite tolerancije za kisik u odnosu na danski transportni sustav te se ova problematika riješila nadogradnjom infrastrukture i raznim operativnim rješenjima. Zanimljivo je napomenuti kako je transport biometana u Švedsku omogućen dijalogom između dviju zemalja kojim je dogovoreno kako će Švedska podići toleranciju na kisik sa 0,2 % na 0,5 % (ENERGINET, 2022).

Kisik osim trgovinskih problema predstavlja i potencijalni tehnički rizik u plinskom transportnom sustavu pa je stoga potreban monitoring razine kisika u cijelom sustavu. U prisustvu kisika, velik je rizik korozije, formacije „crnog praha“ (engl. *Black powder*) koji erozivno utječu na plinovode, promjene sastava plina zbog oksidacije i reaktivnosti te opasnost zapaljenja.

Udio kisika u plinu osim što utječe na operatore transportnog i distribucijskog sustava, utječe i na opremu krajnjih korisnika kroz (PENSPEN, 2018):

- ogrjevnu vrijednost,
- zapaljivost,
- minimalnu energiju paljenja,
- temperaturu plamena,
- brzinu gorenja,
- koroziju.

5.1. Mogućnosti skladištenja biometana

Biometan se smatra vrjednijim gorivom od bioplina pa je moguće i poželjno skladištenje koje može biti:

1. Skladištenje u komprimiranom obliku;
2. Skladištenje u ukapljenom stanju;
3. Skladištenje u plinovodima;

4. Skladištenje u podzemnim skladištima plina.

Biometan se može skladištiti kao komprimirani biometan (engl. *Compressed biomethane gas*, CBM) kako bi se uštedio prostor, jer se komprimiranjem volumen plina smanjuje 350 puta. Komprimirani biometan skladišti se u cilindričnim spremnicima pri visokim tlakovima od 250 – 350 bara. Komprimiranje na visoke tlakove obično iziskuje i visoke troškove, pa je tako pretpostavljeno kako za biometan sa 97 % metana energija kompresije iznosi oko 17 % ukupne energije sadržane u samome plinu (Krich et al., 2005.). Komprimirani biometan čišća je verzija komprimiranog prirodnog plina (engl. *Compressed Natural Gas*, CNG), te se smatra kako će biti ključan za energetske tranziciju cestovnog prometa.

Biometan se također može ukapljiti pa tako nastaje ukapljeni biometan (engl. *Liquified Biomethane Gas*, LBM). Ukapljeni biometan skladišti se u dvostrukim, toplinski izoliranim spremnicima na temperaturi vrelišta. Jedan od glavnih nedostataka LNG-a, a time i LBM-a, je zagrijavanje ukapljenog plina tijekom skladištenja, što će rezultirati gubitkom LBM-a zbog isparavanja kroz odušni ventil spremnika. Kako bi se minimizirali ti gubici, LBM bi se trebao upotrijebiti ubrzo nakon skladištenja (Krich et al., 2005.)

Zemlje sa gustim mrežama plinovoda, mogu koristiti cjevovode za skladištenje biometana. Ovakav način skladištenja iziskuje niske troškove ulaganja, visoku energetske učinkovitost i koristi za okoliš. Najveći izazov u korištenju plinskih mreža za skladištenje biometana odnosi se na to da su mreže obično u vlasništvu javnih ili privatnih organizacija, zbog čega dobavljač biometana mora pregovarati o zakupu kapaciteta plinovoda (Budzianowski i Brodacka, 2017).

5.1.1. Podzemna skladišta plina

Podzemna skladišta plina omogućuju pohranu velikih potrebnih količina plina te osiguravaju stabilnu i pouzdanu opskrbu tijekom razdoblja velike potražnje ili u izvanrednim situacijama. Podzemna skladišta plina mogu biti dnevna, sezonska ili vršna ovisno o ciklusima utiskivanja i povlačenja plina, te strateška kada se uskladišteni plin koristi u slučaju iznenadnog prekida opskrbom. Podzemno skladištenje plina ovisno o tipu geološke formacije može se odnositi na:

- iscrpljena naftna i plinska ležišta.
- akvifere.

- solne kaverne.

Kako bi se plin uspješno skladištio u geološke formacije, potrebna je nepropusna krovinska i podinska stijena kako bi se spriječile migracije plina te dovoljna propusnost samog ležišta. Također, za crpljenje tj., proizvodnju plina iz ležišta potrebno je i osigurati minimalan tlak koji se ostvaruje konstantnom količinom plina koja ostaje u podzemnom skladištu, tj. plinskim jastukom (Vuković, 2011). Uz ležište navedenih karakteristika svako podzemno skladište plina sastoji se i od utisnih i proizvodnih bušotina za cikluse utiskivanja tj. povlačenja plina iz ležišta. Uz navedene bušotine, posebice kod akvifera kao podzemnih skladišta plina upotrebljava se i mjerna bušotina za praćenje kretnji tlaka i temperature vode. Nadzemni dio podzemnih skladišta plina sastoji se od kompresora, sustava za dehidraciju, sustav za mjerenje, separatora te priključnih plinovoda.

Iscrpljena plinska ležišta najčešće se koriste za skladištenje prirodnog plina, a razlog navedenom su poznate karakteristike samog ležišta. Akviferi su karakterizirani velikim dostatnim volumenom za skladištenje no i najčešće su troškovno najintenzivnija opcija skladištenja prirodnog plina. Naime, potrebno je osigurati velike količine plina za plinski jastuk (i do 50 % radnog volumena) te veće tlakove utiskivanja plina koji impliciraju i veće kapitalne troškove. Solne kaverne, u odnosu na ostale tipove podzemnih skladišta plina, zahtijevaju manje količine plina za plinski jastuk ali su i značajno manjeg radnog obujma. Jedna od glavnih prednosti skladištenja plina u solne kaverne je veća maksimalna proizvodnja u odnosu na ostale tipove skladišta zbog toga što nema pada tlaka kroz pore ležišta (Vuković, 2011). Ključne operativne razlike između tipova podzemnih skladišta plina prikazane su na Slici 5-2.

Tip podzemnog skladišta	omjer volumena plinskog jastuka i radnog volumena	period utiskivanja (dani)	period povlačenja (dani)
Akvifer	50-80%	200-250	100-150
Iscrpljeno ležište nafte/plina	50%	200-250	100-150
Solna kaverna	20-30%	20-40	10-20

Slika 5-2. Usporedba tipova podzemnih skladišta plina (Bakalović, 2020)

6. UTJECAJ KISIKA NA PODZEMNA SKLADIŠTA PLINA

Kisik se često utiskuje u geološke formacije kako bi utjecao na simulaciju mikrobiološkog metabolizma. Također, prisutan je u sredstvima tercijarnih metoda za povećanje iscrpka nafte (engl. *Enhanced Oil Recovery*, EOR) te se često koristi za bioremedijaciju podzemnih voda. No, iako je poželjan za postizanje ciljeva određenih praksi, nepoželjan je kod primjerice skladištenja ugljikova dioksida (engl. *Carbon Storage*, CS), skladištenja energije komprimiranim zrakom (engl. *Compressed Air Energy Storage*, CAES) te podzemnog skladištenja prirodnog plina (Haddad et al, 2022).

Prirodni plin u transportnom sustavu sadrži manje od 1 ppm kisika, te zbog navedenog podzemna skladišta plina imaju ograničena iskustva sa prisustvom kisika u geološkim formacijama za skladištenje prirodnog plina. U odnosu na prirodni plin, biometan sadrži značajnije količine kisika, čak i do 4500 ppm. Kisik u biometanu može dolaziti iz same sirovine, no najčešće je njegova prisutnost u izlaznom plinu posljedica uklanjanja sumporovodika. Za izdvajanje kiselog plina sumporovodika (H₂S) iz biometana, utiskivanjem zraka ili kisika omogućuje se taloženje H₂S u digestoru (Marcogaz, 2022). Kao što je prikazano u poglavlju 4.1. koncentracija kisika ovisi o izboru metode pročišćavanja, te obično biometan sa najviše kisika proizlazi nakon apsorpcije vodom (engl. *waterscrubbing*). Kako bi se osigurala stabilnost i integritet geoloških formacija u kojima se skladišti plin potrebna je kontrola sastava biometana i njegovih kritičnih komponenti (O₂, H₂S, CO₂) prije utiskivanja u podzemno skladište.

Tablica 6-1. Maksimalno dozvoljena količina kisika u podzemnim skladištima plina prema EN 16726 (DCG, 2022)

Tip podzemnog skladišta	Max. dozvoljena količina kisika
Solna kaverna	0,001 %
Akvifer	0,001 %
Iscrpljena naftna i plinska ležišta	0,001 %
Ostali / nepoznati	0,001 %

Gas Storage Demark utvrđuje kako bi granica za kisik u solnim kavernama mogla bi biti viša nego za druge vrste skladišta. Također, prikazane maksimalno dozvoljene količine kisika u skladištima temelje se na sigurnosnom principu, s obzirom da trenutno postoji vrlo malo iskustva s utjecajem kisika u skladištima plina. Granične vrijednosti EN 16726

standarda (Tablica 6-1.) mogle bi biti revidirane ako istraživanja ili buduća iskustva pokažu veću toleranciju za kisik u skladištima (DGC, 2022).

Posljedice prisutnosti veće količine kisika u podzemnim skladištima plina mogu biti (Marcogaz, 2022):

- Korozija i posljedično oštećenje podzemne i površinske opreme;
- Taloženje sumpora i moguća korozija, kvar ventila i sigurnosnih uređaja i čepljenje pora;
- Formacija "crnog praha" – željezova (II) sulfida;
- Čepljenje pora zbog rasta bakterija;
- Utjecaj na geo - biološku ravnotežu u iscrpljenim naftnim i plinskim ležištima, kao i u akviferima za podzemno skladištenje plina;
- Poticanje propadanja glikola u jedinicama za dehidraciju.

6.1. Korozija i posljedično oštećenje podzemne i površinske opreme

Korozija nastala djelovanjem kisika u podzemnim skladištima plina značajno utječe na stabilnost i sigurnost skladištenja plina. Kisik može izazvati koroziju čeličnih komponenti, tj. plinovoda od/do skladišta, kompresora, jedinica za hlađenje plina nakon kompresije, jedinice za dehidraciju, tubinga, te sigurnosnog ventila. Korozija je intenzivnija osobito kada postoji kontakt s kiselim i CO₂-obogaćenim podzemnim vodama.

1. Kemijska korozija

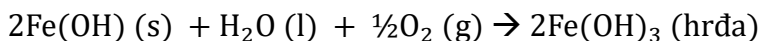
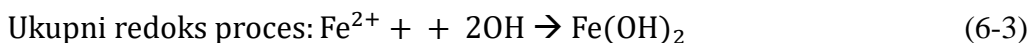
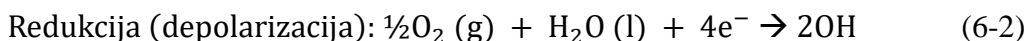
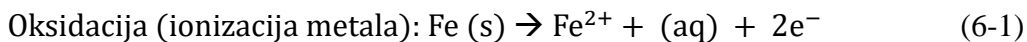
Kisik može izazvati oksidaciju čelika, što dovodi do formiranja željeznih oksida (hrđe). Proces oksidacije ubrzan je u prisutnosti kisele vode obogaćene CO₂. Kisik reagira s željezom (Fe) u čeliku stvarajući željezni oksid (Fe₂O₃) čime se narušava integritet opreme zbog toga što je hrđa porozna i dozvoljava daljnje prodiranje kisika za nastavak reakcije (NeoNickel, 2024).

2. Elektrokemijska korozija

Elektrokemijska korozija predstavlja najrašireniji oblik korozije posebice u naftno-plinskog industriji, te čini 95 % svih korozijskih procesa metala. Često se pojavljuje u plinovodima, sabirnim sustavima, jedinicama za obradu plina i sl. Navedeni proces javlja se kada je metal u kontaktu sa slatkom ili slanom vodom, vodenim otopinama kiselina, lužina, kemikalija, talinama soli, u tlu ili kada se nalazi u vlažnoj atmosferi. Proces elektrokemijske korozije temelji se na stvaranju korozijskog galvanskog članka (par anoda

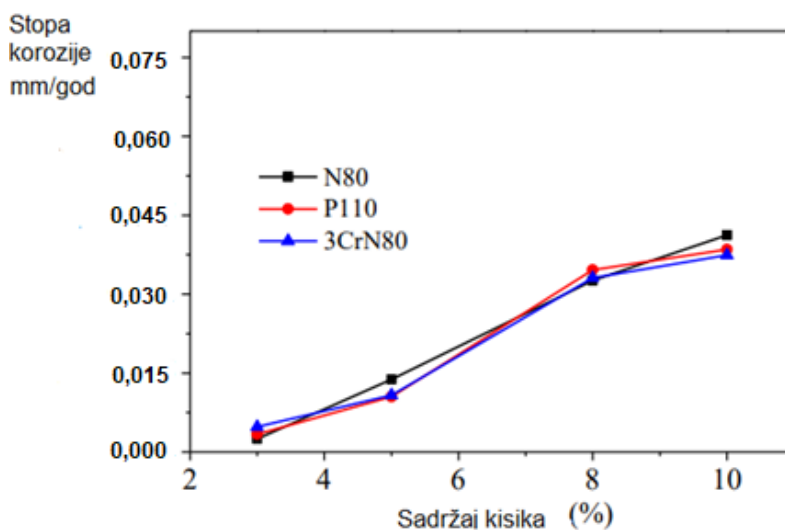
– katoda) gdje se na anodi odvija oksidacija, tj., ionizacija metala, a na katodi redukcija točnije depolarizacija (Đugum, 2020).

Stupnjevi elektrokemijske korozije čelika prikazani su sljedećim izrazima:



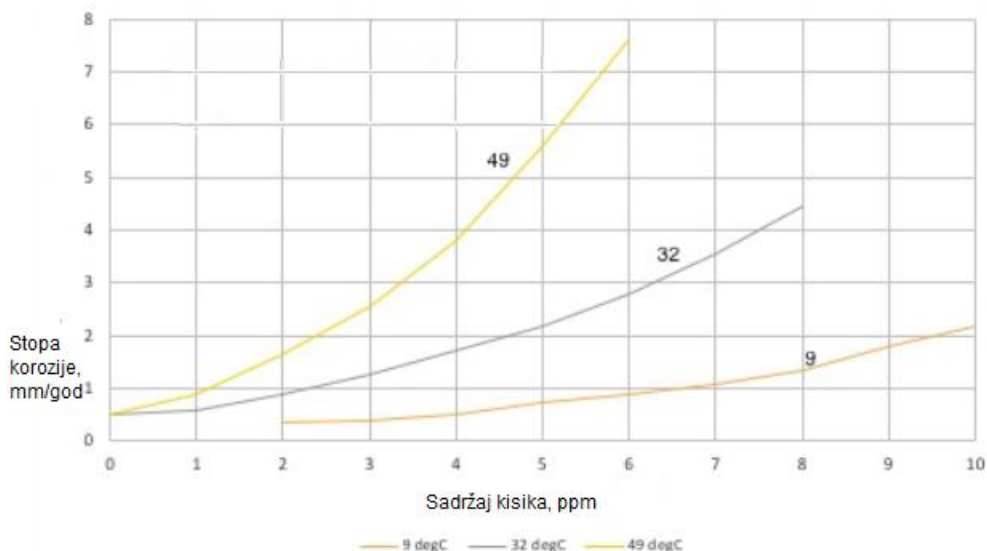
Na razmjer korozije utječu sljedeći parametri (Đugum, 2020):

- sastav plina,
- brzina protjecanja,
- temperatura,
- tlak,
- pH vrijednost.



Slika 6-1. Stopa korozije za različite materijale i sadržaj kisika u suhom okruženju (Yan et al., 2019)

Na Slici 6-1. vidljivo je kako se korozija materijala postupno povećava sa sadržajem kisika bez vidljive razlike ovisno o kvaliteti čelika. Stopa korozije za 10 % sadržaja kisika je oko 0,04 mm/godišnje te se smatra kako sadržaj kisika nema značajan utjecaj u potpuno suhom okruženju.



Slika 6-2. Stupanj korozije ovisno o sadržaju kisika i temperaturi prisutne vodene sredine (The Engineering ToolBox, 2024)

No, ukoliko se čelik nalazi u kontaktu sa vlažnom sredinom (Slika 6-2.), stupanj korozije je značajniji i uvelike ovisi o temperaturi prisutne vode. Sa većom temperaturom, raste i stupanj korozije, što je za ovu tematiku bitno za skladištenje biometana u akviferima. Tako je za čelik u prisutnoj vodenoj sredini temperature 49 °C, sa sadržajem kisika 6 ppm, stupanj korozije čak 7,5 mm/godišnje.

6.2. Taloženje sumpora

Sumporovodik čest je u prirodnom toku plina, no tijekom obrade plina izdvajaju se kiseli plinovi (CO_2 i H_2S) kako bi se izbjegla ugroza plinske infrastrukture. Kemijske reakcije koje iniciraju nastanak sumpora i ostalih popratnih oblika ovih elemenata uvelike ovise o uvjetima tlaka i temperature. Situacija kao i kod prirodnog plina, slična je i kod biometana te se nastoje ukloniti velike količine sumporovodika koje sadrži bioplina prije obrade u biometan. Ipak, biometan često sadrži veće količine H_2S -a u odnosu na prirodni plin što može uzrokovati niz problema u cijelom vrijednosnom lancu, pa tako i u podzemnim skladištima plina. Reakcija kisika s H_2S rezultirat će taloženjem elementarnog sumpora i zakiseljavanjem medija. Taloženje sumpora može uzrokovati ozbiljne probleme u podzemnim skladištima plina, primjerice nakupljanje sumpora na sigurnosnom ventilu (Slika 6-3.) kao i moguću koroziju ispod takvih taloga sumpora, što dovodi u pitanje operativnost i sigurnost skladišta i opreme (Marcogaz, 2022).

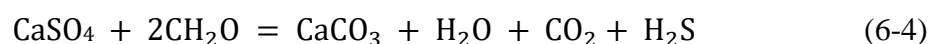


Slika 6-3. Nakupljanje sumpora na sigurnosnom ventilu (Marcogaz, 2022).

Uz navedeno, mogu se javiti problemi čepjenja tubinga, te čepjenje pora ležišnih stijena čime se smanjuje propusnost te u konačnici utječe i na stopu utiskivanja/ povlačenja plina iz skladišta (Marcogaz, 2022).

Važno je naglasiti kako elementarni sumpor često nastaje na mjestima promjene tlaka pa su tako rizične komponente u ovome smislu separatori ili primjerice kompresori kao nadzemna oprema podzemnih skladišta plina. Također, sumporovodik se može formirati iz anhidrida što predstavlja dodatne poteškoće kod primjerice skladištenja plina u solnim kavernama (Pack, 2005).

Sumporovodik se iz anhidrida formira na sljedeći način:



gdje su:

CaSO_4 – anhidrid

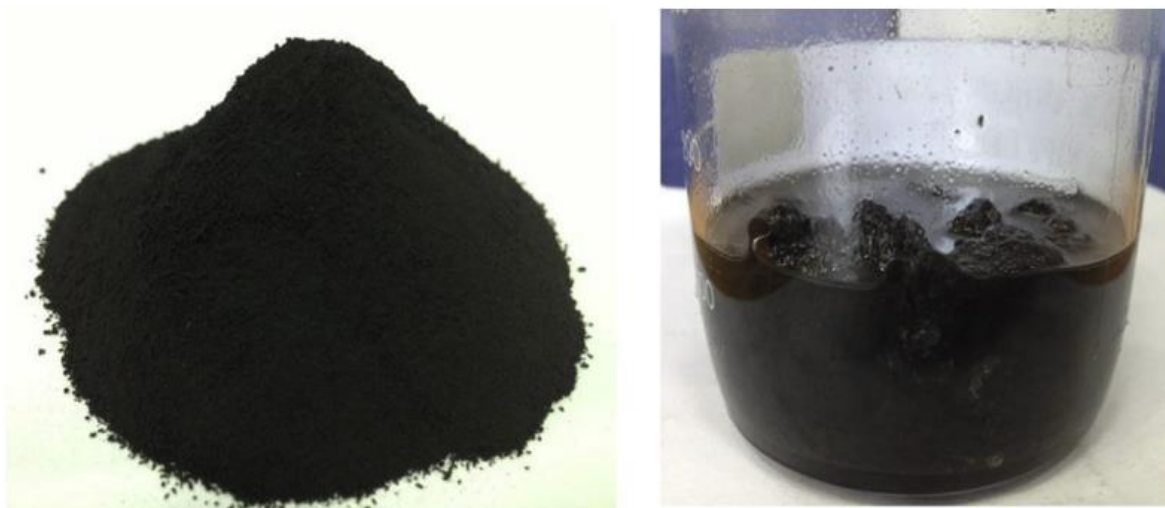
CH_2O – organska materija

CaCO_3 – kalcijev karbonat – kamenac

Prijavljen slučaj nakupljanja elementarnog sumpora sa čepljenjem pora i podzemne opreme dogodio se sa plinom sadržaja kisika od 40 ppm, te nije bilo daljnjih prijava za isti lokalitet nakon ograničavanja sadržaja kisika (Marcogaz, 2022).

6.3. Formacija „crnog praha“

Pirofori materijali, od kojih je u naftno – plinskoj industriji najznačajniji željezov (II) sulfid (FeS), predstavljaju opasnost čak i u malim količinama. Naime, pirofora materija može se spontano zapaliti unutar 5 minuta ili na temperaturama ispod 55°C nakon izlaganja zraku, čak i bez vanjskog izvora paljenja. Pirofori željezni sulfidi nastaju kada željezni oksidi, tj. hrđa ili željezo dođu u kontakt s vodikovim sulfidom ili drugim spojevima bogatim sumporom, uključujući sulfat-reducirajuće bakterije, tiole i elementarni sumpor (Dou et al., 2020). U kontaktu sa kisikom FeS, oksidira nazad u željezov oksid pri čemu nastaje i elementarni sumpor i sumporov dioksid uz oslobađanje velike količine topline. Formacija FeS u plinskoj infrastrukturi česta je na mjestima diskontinuiteta, kod koljena cjevovoda, ventila ili primjerice mjerača protoka, a može imati „mokri“ izgled nalik katranu ili „suhi“ poput praha ili dima (Slika 6-4.).



Slika 6-4. Uzorci mokrog i suhog "crnog praha" (Khan i Al - Shehhi, 2015)

Često se taloži na sjedištu samih ventila ili mjerača pa mogu utjecati na povratne informacije ili smanjiti sam protok plina (Pack, 2005). Osim navedenog, FeS često se formira na mjestima promjene tlaka, posebice u prisutnosti aglomeracije drugih čestica.

Na Sveučilištu u Australiji (engl. *The University of Western Australia*) analiziran je uzorak plina iz transportnog sustava Australije. Pomoću plinskog kromatografa određen je sastav plina te je na membrani regulatora tlaka došlo do nakupljanja elementarnog sumpora i željezova sulfida koji su kasnije analizirani. Razlika u sastavu navedenog vidljiva je u Tablici 6-2.

Tablica 6-2. Sastav elementarnog sumpora i "crnog praha" nakupljenih na membrani regulatora (Pack, 2005).

Element	Elementarni sumpor	"Crni prah"
Fe (%)	0,066	>40
Li	0,08	0,22
Mg	5,8	13998
Al	8,3	2642
Si	258	3080
Ca	25	1388
Ti	1,8	125
Cr	9	107
Mn	4,3	65000
Ni	16	2499
Cu	0	3946
Zn	18	25
Cd	6,8	0,06
Ba	0,58	8,4
Pb	0,92	3,5
S	702	5920

Sve vrijednosti osim Fe koji je izražen u postocima, izražene su u ppmv.

Primjetna je značajna razlika između elementarnog sumpora i tzv. „crnog praha“ tj. željezova (II) sulfida. Kod FeS značajan je udio željeza (u ovom slučaju više od 40 %) te sumpora, ali i magnezija, silicija, mangana nikla i bakra. U praksi, zabilježeni su slučajevi nakupljanja „crnog praha“ u podzemnim skladištima plina što izaziva niz sigurnosnih pitanja te implicira na potrebu za rješavanjem ovom problema.

6.4. Čepljenje pora rastom bakterija i utjecaj na geo – biološku ravnotežu

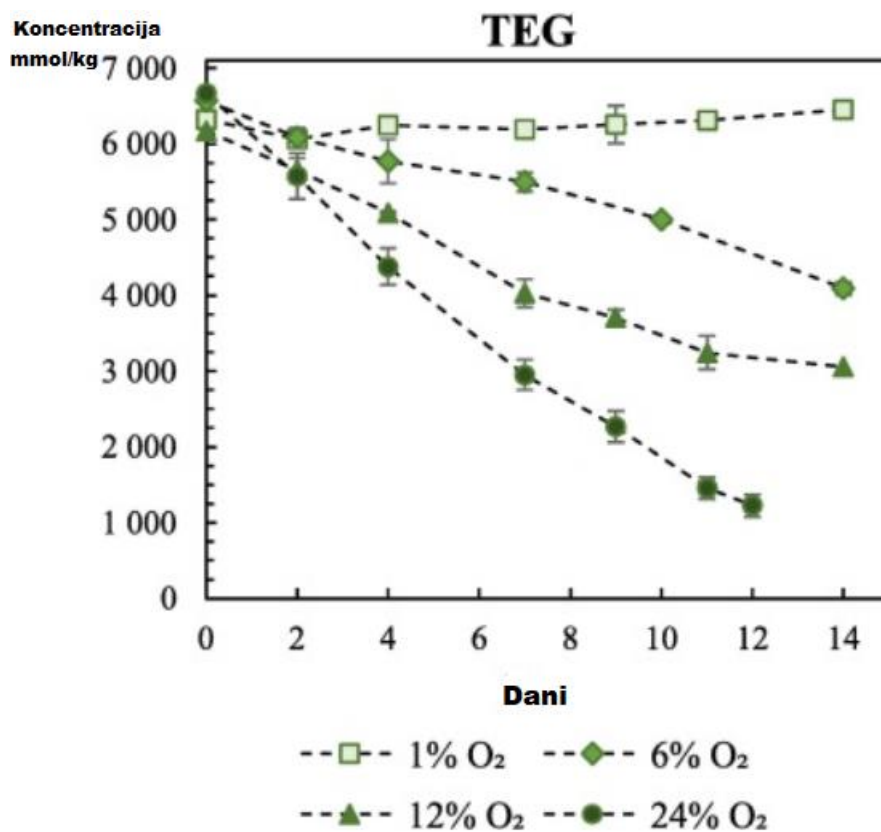
Čepljenje pora u slučaju podzemnog skladištenja plina najčešće izaziva poteškoće sa utiskivanjem/povlačenjem plina, dok je u nekim slučajevima navedeno poželjno, kao primjerice kod povećanja iscrpka nafte takozvanom MEOR metodom (engl. *microbial enhanced oil recovery*). Prisustvo kisika u podzemnim skladištima plina može potaknuti rast mikroorganizama koji formiraju biofilm i čepe pore u ležištu. MEOR metoda povećanja iscrpka nafte koristi se kod heterogenih ležišta različitih propusnosti gdje se zone visoke propusnosti čepe kako bi se ostatak nafte u zonama niske permeabilnosti

mogao pomaknuti. Proces zadržavanja ili mehaničkog zarobljavanja nastalih bakterija događa se kada su otvori pora preuski da bi mikrobi mogli teći. Omjer promjera bakterija i veličine pora je glavni faktor za nastanak zadržavanja, te je definirano kako omjer mora biti veći od 1,5. Najbitnije komponentne za filtraciju bakterija u poroznom mediju su ionska aktivnost medija, mineralogija te pH uvjeti. Također, rastom bakterija u podzemnom skladištu mijenjaju se i kemijski uvjeti što može doprinijeti taloženju mineralnih soli koji dodatno čepe pore (Gaol et al., 2020).

Kod dubokih vodonosnika, na kontaktu voda/plin prisutne su različite anaerobne bakterijske zajednice koje sprečavaju zagađenje vodonosnika i potpomažu u razgradnji kompleksnih organskih spojeva (npr. aromatski ugljikovodici). Prisutnost kisika u takvom okruženju, urušava prirodnu ravnotežu te dovodi do smanjenja sposobnosti prirodnog pročišćavanja vodonosnika, što povećava rizik od onečišćenja i narušava kvalitetu podzemne vode (Marcogaz, 2022).

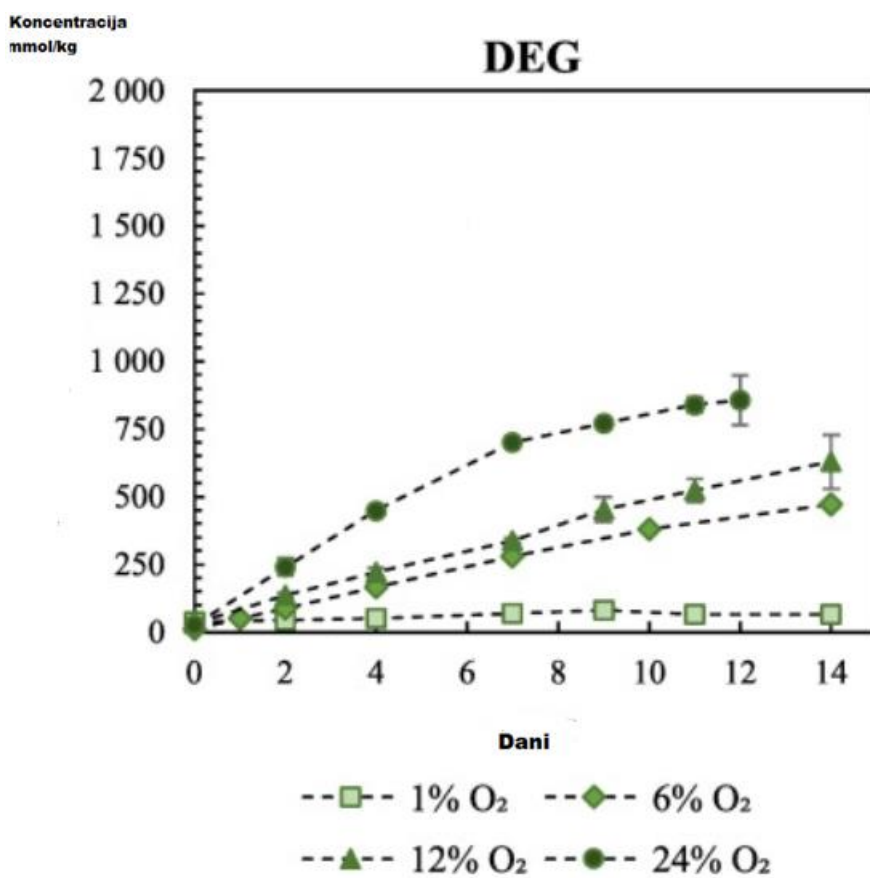
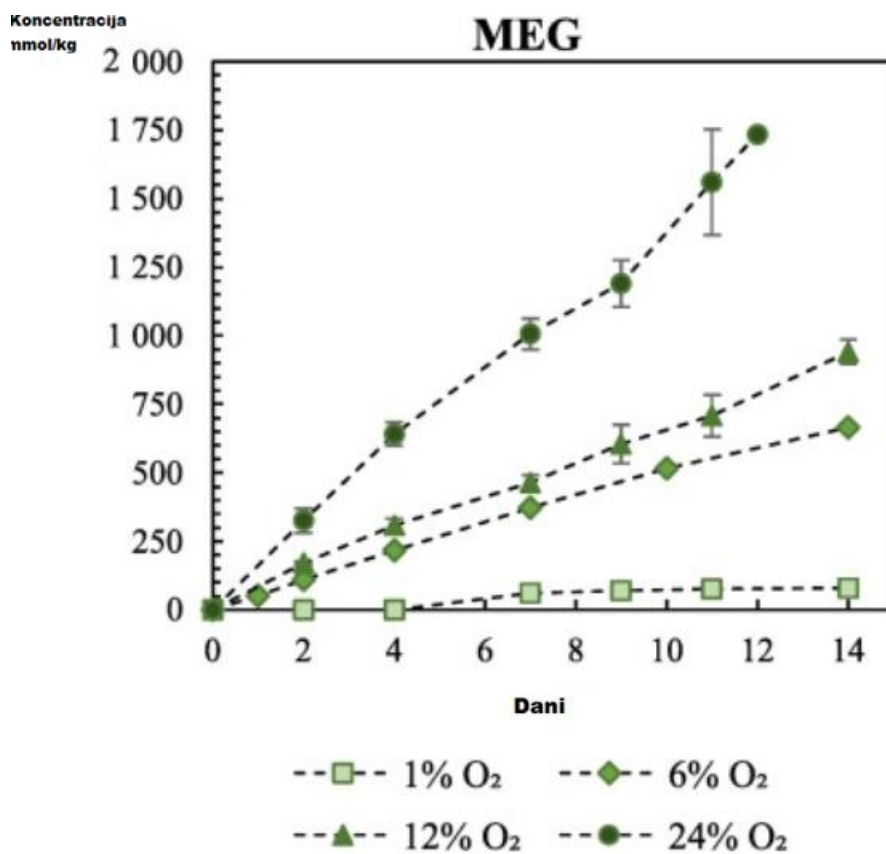
6.5. Utjecaj na dehidracijsku jedinicu

Svako podzemno skladište plina opremljeno je dehidracijskim sustavom kako bi plin povučen iz skladišta prije otpreme u otpremni plinovod zadovoljio standarde kvalitete za transport. Najčešća metoda odvajanja vode iz plina je kemijska apsorpcija pomoću trietilen glikola (TEG). Nakon apsorpcije vode, apsorvent se regenerira pri temperaturama od oko 180 °C nakon čega se ponovno koristi u procesu. Temperatura raspada trietilen glikola je na oko 207 °C, a bržoj degradaciji, osim visoke temperature doprinose i veće koncentracije kisika. Produkti degradacije TEG-a uključuju MEG (monoetilen glikol), DEG (dietilen glikol), mravlju kiselinu, octenu kiselinu, glikolnu kiselinu, formaldehid, acetaldehid i vodu. Mravlja kiselina, MEG i DEG su dominantni identificirani proizvodi degradacije kako pri visokim temperaturama tako i pri visokim koncentracijama kisika. Osim navedenog, potvrđeno je stvaranje CO₂ i većih polimernih glikola (Høisæter et al., 2024).



Slika 6-5. Oksidativna degradacija TEG-a pri različitim koncentracijama kisika (Høisæter et al., 2024)

Na Slici 6-5. vidljivo je kako se degradacija glikola (pri 100°C) značajno povećava sa rastom koncentracije kisika, te gubitak TEG-a rezultira nastankom novih spojeva od kojih dominiraju jednostavniji glikoli tj., MEG i DEG. Na Slici 6-6. prikazani su nastali monoetenil i dietilen glikol za prikazan gubitak TEG-a.



Slika 6-6. MEG i DEG nastali degradacijom TEG-a (Høisæter et al., 2024)

Također, degradacijom glikola dolazi i do nastajanja vode u značajnim količinama, primjerice za prikazani eksperiment, pri 150 °C i 6 % kisika nastalo je 0,51 mola vode po molu razgrađenog TEG-a.

U konačnici, Høisæter et al., (2024), u eksperimentu su dokazali degradaciju trietilen glikola pri temperaturama većim od 70 °C, formaciju jednostavnijih glikola i vode oksidativnom degradacijom TEG-a, te povećano nastajanje kiselina pri temperaturama većim od 100 °C.

7. ANALIZA EKSPERIMENTALNIH REZULTATA UTJECAJA KISIKA NA PODZEMNA SKLADIŠTA PLINA

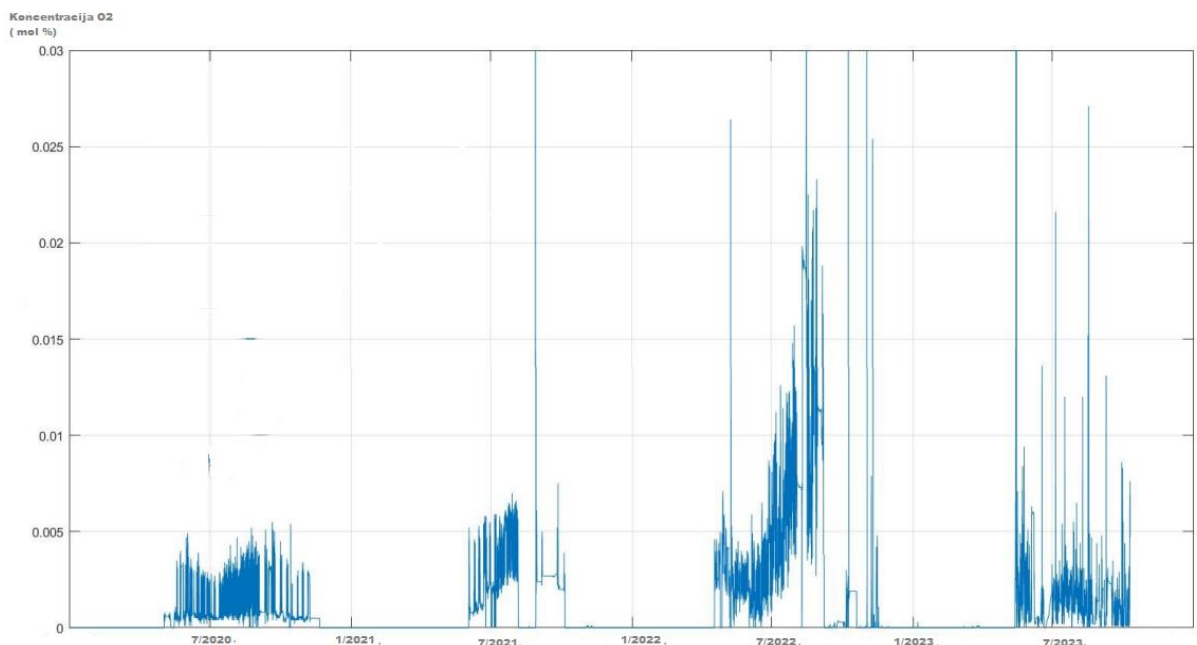
U ovome poglavlju biti će prikazani primjeri iz prakse (laboratorijski eksperimenti *i in situ* studije) koji se baziraju na posljedice kisika u podzemnim skladištima plina.

7.1. Biometan u Stenlille akviferu

Kako je prikazano i u prethodnim poglavljima Danska je europski lider glede utiskivanja biometana u mrežu. Biometan u Danskoj, prema podacima iz 2024. godine, čini nešto manje od 40 % ukupne potražnje za prirodnim plinom, pa je tako prisutan i u podzemnim skladištima plina.

Gas Storage Denmark (2023) identificirao je sljedeće posljedice utiskivanja plina sa sadržajem kisika:

- Rast bakterija koje formiraju biofilm i čepe pore u ležištu;
- Kisik može reagirati s već prisutnim mineralima;
- Stvaranje elementarnog sumpora;
- Promjena pH-a medija;
- Najveći rizici javljaju se prilikom ograničenog protoka kroz Baltički plinovod.

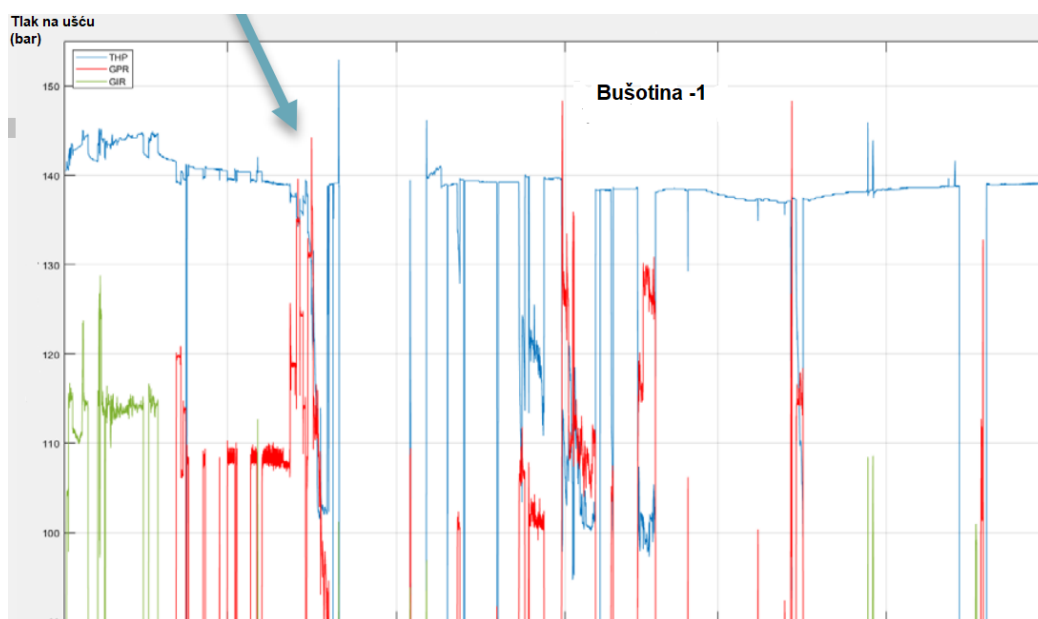


Slika 7-1. Promjena koncentracije kisika u Stenlille akviferu (ENTSOG, 2023)

Na Slici 7-1. vidljiv je značajan rast koncentracija kisika od srpnja 2022. godine, što se može pripisati povećanju domaće proizvodnje biometana te promjeni sastava plina zbog sukoba u Ukrajini i početka operativnosti Baltičkog plinovoda u rujnu 2023. godine.

Poteškoće koje su se javile pri utiskivanju biometana u Stenlille akvifer su sljedeća:

- Čepljenje bušotine-1 – uzrok nepoznat (prosinac 2022. godine);
- Potencijalno nakupljanje sumpora u ventilu za kontrolu protoka (engl. *Flow Control Valve*, FC valve) u bušotini -2 (prosinac 2022.godine).



THP- tlak na ušću (engl. *Tubing Head Pressure*) (bar)

GPR – proizvodnja (engl. *Production rate*) (kNm³/h)

GIR – stopa utiskivanja (engl. *Injection rate*) (kNm³/h)

Slika 7-2. Čepljenje bušotine-1 (ENTSOG, 2023)

Na Slici 7-2. vidljiv je strelicom označen pad tlaka na ušću te pad proizvodnje zbog čepljenja bušotine. Naime, ukoliko se osvrnemo na tlak na ušću bušotine, on primarno ovisi o ležišnom tlaku te padu tlaka prilikom protjecanja fluida kroz ležište te kroz bušotinu. Ukoliko se radi o čepljenju pora ležišta ili čepljenju bušotine, posljedično će se povećati pad tlaka zbog većih otpora protjecanju, i smanjiti tlak na ušću što se rezultirati i manjom proizvodnjom.



Slika 7-3. Nakupljanje sumpora u bušotini- 2 (ENTSOG, 2023)

Analizom prikupljene materije s tubinga bušotine-2 (Slika 7-3.) pokazali su da se radi o 8 g S/ kg te 78 g Fe/kg čelika.

Moguća objašnjenja prikazane problematike vidljiva su u Tablici 7-1.

Tablica 7-1. Mogući uzroci korozije tubinga u bušotini -2 (ENTSOG, 2023)

Tip korozije	Preduvjet	Posljedica
Korozija/oksidacija sa kisikom → nastanak hrđe	Voda	Povećana korozija
Formacija „crnog praha“ i elementarnog sumpora	Postojeća hrđa i H ₂ S u plinu	Povećana korozija

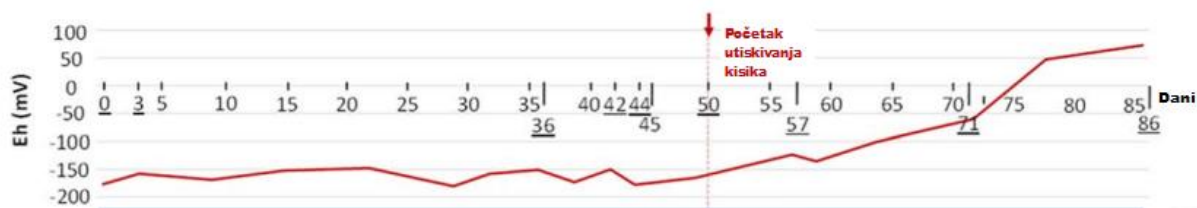
Nakon provedene analize uzroka i posljedica, strategija skladištenja biometana kompanije Gas Storage Denmark se promijenila. Odlučeno je pribavljanje mjerača za kisik, izbjegavanje izvođenja operacija prilikom visokih koncentracija kisika te iskazana potreba za provođenje daljnjih studija.

7.2. Simulacija utjecaja kisika na duboki akvifer u Francuskoj

Haddad et al., (2023) su u svrhu pregleda utjecaja kisika na duboki akvifer, simulirali uvjete podzemnog skladišta koji se nalazi na jugozapadu Francuske u pokrajini Akvitaniji na dubini od 582 m. Pomoću reaktora (engl. *High pressure reactor*, HP reactor) ostvareni su uvjeti tlaka u akviferu sa 3 glavne faze: plin, čvrsta materija, te tekuća faza sa autohtonim mikroorganizmima. Ionskom kromatografijom kvantificirane su vrijednosti florida, acetata, klorida i sulfidnih iona, a formacijska voda analizirana je na redoks potencijal. Prisutnost mikroorganizama prije početka eksperimenta određena je pomoću

rendgenske tomografije. Eksperiment je trajao 86 dana, sa time da je utiskivanje kisika pri koncentraciji od 100 ppm započelo sa 50. danom. Tijekom prvih 49 dana, sustav je bio pod tlakom od 60 bara i temperaturom od 36 °C, s plinovitom smjesom koja se sastojala od CH₄ i 1 % CO₂ s tragovima benzena i toluena.

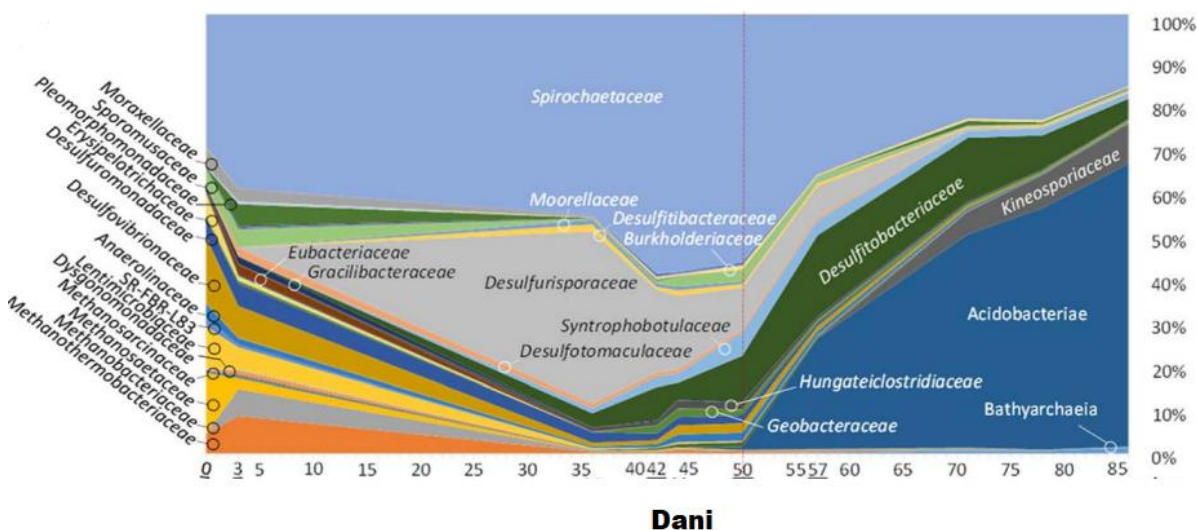
Utiskivanje kisika rezultiralo je povećanjem redoks potencijala tekuće faze sa približno -160 mV prije prisustva kisika, na oko +73 mV nakon utisnutog kisika (Slika 7-4.).



Slika 7-4. Promjena redoks potencijala nakon utiskivanja kisika (Haddad et al., 2023)

Promjena redoks potencijala može inicirati nastanak kisikove korozije, primjerice željezo (Fe) oksidira u željezne ione (Fe²⁺ ili Fe³⁺), što je proces praćen povećanjem redoks potencijala. Kisik, kao snažan oksidans, može značajno povećati redoks potencijal kada je prisutan, što uzrokuje intenzivniju oksidaciju metala.

Također, rezultati eksperimenta pokazali su značajne promjene u mikrobiološkoj populaciji kao što je prikazano na Slici 7-5.



Slika 7-5. Promjene u mikrobiološkoj zajednici prije i poslije utiskivanja kisika (Haddad et al., 2023)

Prije utiskivanja kisika, mikrobiološka zajednica bila je raznolika sa prevladavajućim sulfat - reducirajućim bakterijama, nakon 50. dana primjetan je značajan razvitak acidobakterija koje su na kraju eksperimenta činile 64 % sveukupne populacije.

Valja napomenuti kako simulacijom nije bilo moguće uspostaviti kontinuiran protok vode u stijeni kao u akviferu. Međutim s obzirom na relativno male kretnje formacijske vode (reda veličine nekoliko metara), te ostvarenog određenog pomaka vode tijekom kretnji klipa smatra se da su rezultati reprezentativni. Zaključci eksperimenta su sljedeći obzirom na sadržaj kisika (Haddad et al., 2023):

- Kisik je utjecao na promjene mikrobiološke zajednice, i to ne samo na sulfat – reducirajuće bakterije već i na ostale prisutne mikroorganizme;
- Biodegradacija benzena ostala je postojana unatoč promjena ekosustava;
- Kisik je minimalno utjecao na čvrstu fazu;
- Mikrobiološka konzumacija CO₂ prestala je s utiskivanjem O₂.

8. UPRAVLJANJE SADRŽAJEM KISIKA U BIOMETANU

Uklanjanje kisika iz biometana može se provesti na sljedećim lokacijama (Marcogaz, 2022):

- na bioplinskom postrojenju,
- na plinskoj mreži,
- na ulazu u postrojenja podzemnih skladišta plina.

Odabir metode uklanjanja kisika uglavnom ovisi o ekonomskim i tehničkim parametrima, ali isto tako i o sastavu biometana te udaljenosti do mjesta potrošnje/skladištenja.

Studije su pokazale da su najbolje opcije uklanjanja kisika ili odmah na bioplinskom postrojenju, optimizacijom procesa ili katalitičkim uklanjanjem, ili ulaskom na postrojenje za skladištenje katalitičkim uklanjanjem.

8.1. Uklanjanje kisika na bioplinskom postrojenju

Kisik se na mjestu proizvodnje može ukloniti adekvatnim odabirom metode obrade ili nakon proizvodnje biometana katalitičkim uklanjanjem. U procesu obrade bioplina, zrak se može dodavati kao metoda za uklanjanje kiselih plinova, a ova se tehnika koristi pri apsorpciji pomoću vode. Iako ostale metode obrade ne koriste zrak, također proizvode biometan sa određenom količinom kisika, pa bi se trebale optimirati kako bi izlazni plin sadržavao minimalne količine O₂. Apsorpcija pomoću vode čest je izbor za veća bioplinska postrojenja te čini oko 35 % metoda obrade plina na većim bioplinskim postrojenjima (DGC, 2022). Kako bi se navedenom metodom uklonili kiseli plinovi od vode, u striper se upuhuje vruć zrak što automatski implicira i veći sadržaj kisika u izlaznom plinu te primjerice u Danskoj u takvim postrojenjima iznosi oko 0,3 %. Kod postrojenja koja koriste apsorpciju pomoću vode kao metodu obrade i imaju zadovoljavajuću stopu proizvodnje koja ekonomski opravdava uklanjanje kisika, potrebno je primijeniti katalitičko uklanjanje. U Tablici 8-1. prikazane su metode uklanjanja sumporovodika te njihove alternative glede dubljeg čišćenja plina.

Tablica 8-1. Pregled korištenih metoda uklanjanja H₂S-a te mogućnosti uklanjanja kisika (DGC, 2022).

Tehnologija obrade	Trenutna metoda uklanjanja H₂S	Dostupne, Alternativne metode ili katalitičko uklanjanje O₂
Membrane	FeCl ₃ + in situ O ₂ + aktivni ugljen	FeCl ₃ + aktivni ugljen bez dodatka kisika Vanjsko biološko čišćenje Katalitičko uklanjanje kisika
PSA	FeCl ₃ + in situ O ₂ + aktivni ugljen	Katalitičko uklanjanje kisika
Apsorpcija pomoću vode (<2018. godine)	FeCl ₃ + in situ O ₂ + aktivni ugljen	Katalitičko uklanjanje kisika
Apsorpcija pomoću vode (>2018. godine)	Biološko uklanjanje CO ₂	Katalitičko uklanjanje kisika
Apsorpcija pomoću amina (<2018. godine)	FeCl ₃ + in situ O ₂ + aktivni ugljen	FeCl ₃ + aktivni ugljen bez dodatka kisika Vanjsko biološko čišćenje Katalitičko uklanjanje kisika
Apsorpcija pomoću amina (>2018. godine)	Biološko uklanjanje CO ₂	FeCl ₃ + aktivni ugljen bez dodatka kisika Vanjsko biološko čišćenje Katalitičko uklanjanje kisika Biološko uklanjanje CO ₂

Redukcija sumpora željeznim kloridom u digestoru, praćena skupljom vrstom aktivnog ugljena koja ne zahtijeva kisik, rezultira nižim kapitalnim troškovima (CAPEX), a višim operativnim troškovima (OPEX). Prednost uporabe FeCl₃ u odnosu na vanjsko biološko čišćenje je relativno jednostavno upravljanje procesom. S druge strane, vanjsko biološko čišćenje koje se ponekad naziva i kemijsko pranje s biološkom regeneracijom, ima veće kapitalne ali manje operativne troškove. Tako se vanjsko biološko čišćenje smatra se boljim izborom od uporabe željezova klorida sa aktivnim ugljenom bez dodatka kisika zbog manjih troškova čak i za manje proizvodne jedinice (DGC, 2022).

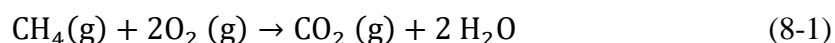
8.2. Uklanjanje kisika na ulazu u postrojenja skladišta

Katalitičko uklanjanje kisika moguće je postići:

- oksidacijom ugljikovodika u plinu,
- oksidacijom vodika utisnutog u plinski tok.

Oksidacija ugljikovodika za uklanjanje kisika zahtjeva visoke temperature od oko 300 - 500 °C, no dio topline se može povratiti izmjenjivačem topline. Kod razine kisika od 0,4 % ili više, reakcija je samoodrživa i ne zahtjeva dodatan izvor topline (DGC, 2022).

Oksidacija ugljikovodika prikazana je izrazom 8-1 (Ortloff et al., 2014).



gdje su:

CH_4 – metan

CO_2 – ugljikov dioksid

H_2O - voda

S obzirom da su količine metana u biometanu najčešće više od 97 %, smatra se kako je potrošnja ugljikovodika za ovaj proces neznatna, te oko 4 puta manja u odnosu na oksidaciju vodika (Ortloff et al., 2014).

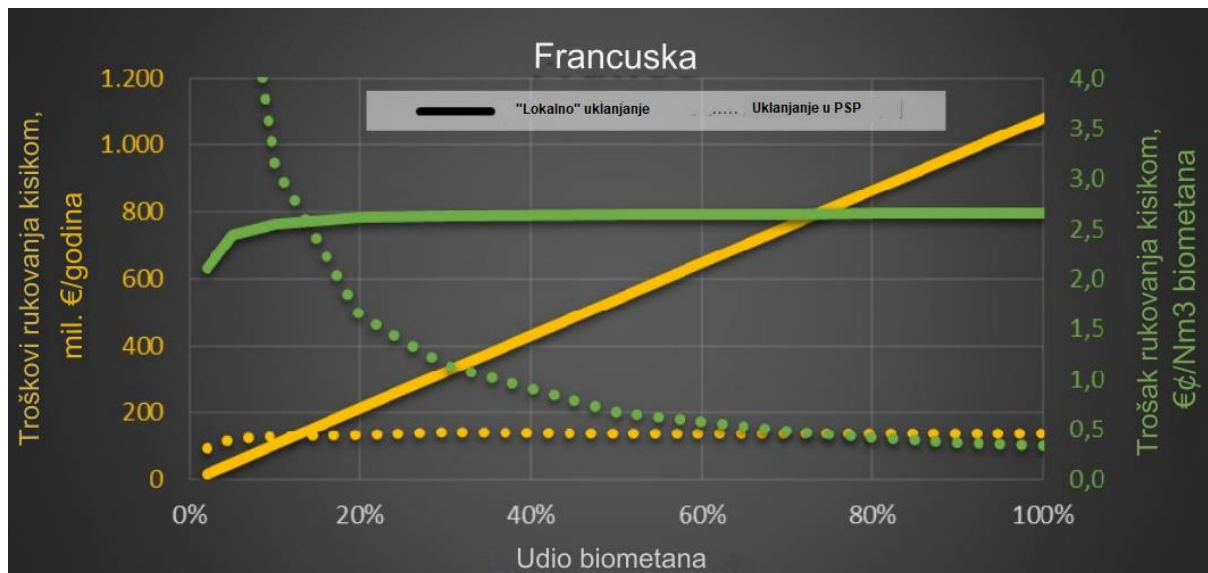
Oksidacija vodika utisnutog u plinski tok zahtjeva temperature manje od 100 °C, no potrebna je složenija infrastruktura kako bi se osigurao vodik za oksidaciju. Opskrba vodikom potrebnim za proces moguća je ili cjevovodom do mjesta skladišta ili lokalnom proizvodnjom vodika elektrolizom u neposrednoj blizini skladišta (DGC, 2022). Također, uporabom ove metode katalitičkog uklanjanja kisika javlja se i potencijalna opasnost utiskivanja vodika u podzemna skladišta plina, te se zbog navedenih razloga ova metoda ne preporučuje.

8.3. Odabir metode uklanjanja kisika

Danski centar za tehnologiju plina (engl. *Danish Gas Technology Centre, DGC*) (2022) analizirao je ekonomičnost mogućnosti uklanjanja kisika za pojedine zemlje. Ključni parametri analize su: udio biometana u potrošnji plina, veličine postrojenja za proizvodnju, korištene metode obrade bioplina te nacionalne politike.

Rezultati analize ukazali su na sljedeće:

1. Za zemlje s visokim udjelom potrošnje biometana poput Danske, Njemačke i Francuske, osobito kada biometan dostigne udjele od 65 % u Danskoj, 35 % u Njemačkoj i 15 % u Francuskoj, najisplativiji način uklanjanja kisika bit će na postrojenjima za skladištenje plina.
2. Katalitičko uklanjanje kisika je ekonomski intenzivan pothvat posebice za manja bioplinska postrojenja. No, uzevši u obzir broj malih postrojenja za proizvodnju i udio biometana, za Francusku je primjerice isplativije katalitičko uklanjanje kisika nego proizvodnja biometana bez kisika.



Slika 8-1. Troškovi upravljanja sadržajem kisika u biometanu ovisno o odabranoj metodi (DGC, 2022)

Na Slici 8-1. vidljivo je kako u slučaju Francuske, uzevši u obzir postojeće tehnologije i veličine postrojenja, uklanjanje kisika na ulazu u podzemna skladišta isplativije kada udio biometana dostigne 15 % potrošnje prirodnog plina.

3. Troškovi upravljanja kisikom uvelike ovise o tehnologiji i veličini postrojenja za proizvodnju biometana. Za uklanjanje kisika iz biometana vrijedi pravilo ekonomije razmjera, tj. snižavanje troškova povećanjem obujma proizvodnje, što znači da je jeftinije ukloniti kisik iz izlaznog plina u većim postrojenjima.

4. Ukoliko se poveća granica maksimalne dozvoljene količine kisika u podzemnim skladištima plina, manje će skladišta morati sadržavati jedinice za katalitičko uklanjanje kisika. Navedeno će za posljedicu imati smanjenje ukupnih troškova upravljanja kisikom u postrojenjima podzemnih skladišta.

5. Različite tolerancije zemalja na sadržaj kisika u plinu mogu za mogućnost međunarodne trgovine biometanom zahtijevati uklanjanje kisika na granici. Trenutno, dodatne troškove uklanjanja kisika plaća zemlja sa manjom tolerancijom kisika što može otežati trgovinu biometanom. Primjerice, Danska izvozi biometan u Njemačku, te bi prema navedenom, Njemačka trebala snositi dodatne troškove uklanjanja kisika. Naime, u 5. poglavlju prikazane su tolerancije na sadržaj kisika u plinovodima, te je vidljivo kako Njemačka ne dozvoljava veći sadržaj od 10 ppm, dok se Dansku smatra visoko tolerantnom na sadržaj kisika u plinu.

9. ZAKLJUČAK

Upravljanje kisikom u podzemnim skladištima plina i cjelokupnoj plinskoj infrastrukturi ključno je za daljnji razvoj tržišta biometana. Biometan, kao obnovljivi izvor energije, dobiva sve značajniju ulogu kao alternativa fosilnim gorivima. Kako bi se postigao cilj godišnje proizvodnje biometana od 35 milijardi m³ do 2030. godine, potrebno je osigurati biometan sa što nižim sadržajem kisika.

Za poticanje rasta tržišta biometana, ključno je revidirati postojeće standarde kvalitete plina te uskladiti tolerancije kisika na razini Europske unije. Također, važno je uspostaviti jedinstveni pristup upravljanju kisikom kako bi se riješili izazovi povezani s prekograničnom trgovinom. Navedeno je nužno kako bi se osigurala jednolikost kvalitete i sigurnost u distribuciji biometana diljem Europe.

Analizom eksperimentalnih rezultata primjera iz prakse, istaknuta je kompleksna dinamika reaktivnosti kisika te njegov značajan utjecaj na okolinu podzemnih skladišta. Prikazani rezultati su potvrdili da prisutnost kisika dovodi do neželjenih posljedica poput korozije, taloženja sumpora, formiranja "crnog praha" te promjene mikrobiološke zajednice.

Uspješno upravljanje kisikom stoga se nameće kao ključni aspekt minimaliziranja potencijalnih rizika. Implementacijom metoda za uklanjanje kisika na proizvodnim postrojenjima i pri ulasku u podzemna skladišta osigurava se sigurna operativnost i integritet geoloških formacija i pripadajuće podzemne i nadzemne opreme sustava.

Za uspješnu integraciju biometana u plinsku infrastrukturu, posebice za podzemna skladišta plina, ključna su daljnja istraživanja. Daljnje studije na navedenu temu trebale bi se temeljiti na potencijalnom povećanju tolerancije na kisik, razviti ekonomski optimalnih tehnoloških rješenja za uklanjanje kisika te implementaciju strategija za upravljanje kisikom u podzemnim skladištima plina. Radi osiguranja energetske održivosti biometana kao jednog od ključnog energenta budućnosti, bit će nužno uspostaviti i sustav za kontrolu i monitoring kisika.

10. LITERATURA

1. AROGO OGEJO J., IGNOS, J., BENDFELDT, E., 2018. *Biomethane Production Technology*. Virginia State University
2. BAKALOVIĆ, M., 2020. *Izrada podzemnih skladišta prirodnog plina u solnim domama*. Rudarsko – geološko – naftni fakultet
3. BUDZIANOWSKI W., M., BRODACKA M., 2017. *Biomethane storage: Evaluation of technologies, end uses, business models, and sustainability*. Wrocław University of Science and Technology
4. DOU, Z., SHENA S., JIANG, J., WANGA, Z., DIAO, X., CHEN, Q. 2020. *Oxidizing-gas-based passivation of pyrophoric iron sulfides*. Taylor & Francis Group
5. ĐUGUM, D., 2020. *Korozija u naftnom rudarstvu*. Rudarsko – geološko – naftni fakultet
6. GAOL, C., GANZER, L., MUKHERJEE, S., ALKAN, H. 2020. *Investigation of clogging in porous media induced by microorganisms using a microfluidic application*
7. GHAIB, K., FARES, B., 2018. *Power-to-Methane: A state-of-the-art review*
8. HADDAD, P., G., MURAA, J., CASTÉLAN, F., GUIGNARD, M., RANCHOUPÉYRUSE, M., SÉNÉCHAL, P., LARREGIEU, M., ISAURE, M.P., SVAHN, I., MOONEN, P., LE HÉCHO, I., HOAREAU, G., CHIQUET, P., CAUMETTE, G., DEQUIDT, D., CÉZAC, P., RANCHOUPÉYRUSE, A. 2022. *Biological, geological and chemical effects of oxygen injection in underground gas storage aquifers in the setting of biomethane deployment*
9. HØISÆTER, K., BUVIK, V., VILLA GONZALEZ, S., VEVELSTAD, S.J., KNUUTILA, H.K., 2024. *Oxidative degradation of triethylene glycol*.
10. KHAN, T., S., ALSHEHHI, M., S. 2015. *Review of black powder in gas pipelines – An industrial perspective*
11. KOTURBASH, T., 2021. *Determining the quality of natural gas and biomethane*. KTH ROYAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY
12. KRICH, K., AUGENSTEIN, D., BATMALE, J.P., BENEMANN, J., RUTLEDGE, B., SALOUR, D. 2005. *Biomethane from Dairy Waste; Chapter 4: Storage and Transportation of Biogas and Biomethane*
13. LARSSON, A., GUNNARSSON I., TENGBERG, F., 2018. *The GoBiGas Project Demonstration of the Production of Biomethane from Biomass via Gasification*

14. Li H., MEHMOOD, D., THORIN, E., YU Z. 2017. *Biomethane Production Via Anaerobic Digestion and Biomass Gasification*
15. ORTLOFF, F., KOLB, T., GRAF, F., 2014. *Removal of Oxygen from Biogas via Catalytic Oxidation of Methane*
16. PACK, J., D., 2005. *Elemental sulphur formation in natural gas transmission pipelines*. The University of Western Australia
17. PANIĆ, I., 2022. *Optimizacija elektroenergetskog sustava kopnenih priključaka za hibridne i električne ro-ro putničke brodove*. Sveučilište u Rijeci
18. PAVIČIĆ J., NOVAK MAVAR, K., BRKIĆ, V., SIMON, K. 2022. *Biogas and Biomethane Production and Usage: Technology Development, Advantages and Challenges in Europe*
19. PINTÉR, G., 2024. The development of global power-to-methane potentials between 2000 and 2020: A comparative overview of international projects
20. VUKOVIĆ, D., 2011. *Podzemno skladištenje prirodnog plina u Europi*. Rudarsko – geološko – naftni fakultet
21. YAN, X., WANG, Y., DU, Q., JIANG, W., SHANG, F., LI, R., 2019. *Research progress on factors affecting oxygen corrosion and countermeasures in oilfield development*.

WEB izvori:

22. AB, 2023. *Biomethane in Italy* . URL:
<https://www.gruppoab.com/blog/biomethane-in-italy/> (16.5.2024)
23. The AGCS Biomethan Register Austria, 2023. *The Austrian Biomethane Market*. URL: <https://www.biomethanregister.at/en/statistics> (18.5.2024.)
24. Agrikomp, 2023. *BIOMETHANE –THE ALL-ROUNDER*. URL:
https://biogas2biomethan.de/?gad_source=1&gclid=Cj0KCQjw_-GxBhC1ARIsADGgDjsWtXN7dFbv59x6s50-Ca7OwOLCnGSngqh8OcOFO9NpIa1SdEiWGpwaAl0xEALw_wcB (19.5. 2024)
25. Biomethaverse, 2023. *About Biomethaverse*. URL:
<https://www.biomethaverse.eu/about/> / (22.5.2024.)
26. BIP Europe, 2022. *6 Task Forces deliver the work of the BIP*. URL: <https://bip-europe.eu/task-forces/> (24.5.2024)

27. DGC, 2021. *Biomethane – Production and Quality*. URL: https://www.gerg.eu/wp-content/uploads/2022/02/2_07_Anette_Munther_Hansen_DGC_GERG60th.pdf (25.5.2024)
28. DGC, 2022. *Cost-efficient handling of oxygen from bio-methane in the European gas grid*. URL: https://www.entsog.eu/sites/default/files/2022-11/1.2%20Additional%20material%20-%20Cost%20efficient%20handling%20of%20Oxygen%20from%20biomethane%20in%20EU%20gas%20grid_Report.pdf (2.7.2024)
29. EBA, 2023. *Statistical Report 2023*. URL: <https://www.europeanbiogas.eu/eba-statistical-report-2023/> (24.4.2024.)
30. EBA, 2024. *ABOUT BIOGAS AND BIOMETHANE*. URL: <https://www.europeanbiogas.eu/about-biogas-and-biomethane/> (8.6.2024)
31. ENGIE, 2021. *Biomethane to support the energy transition: potential and cost in 2050*. URL: <https://www.engie.com/en/news/study-biomethane-potential-cost-2050> (26.4.2024.)
32. ENGIE, 2023. *RENEWABLE GAS: ENGIE'S ONGOING EXPANSION IN EUROPE*. URL: <https://www.engie.com/en/featured/renewable-gases-how-engie-accelerating-europe> (23.4.2024.)
33. ENERGINET, 2022. *MAP OF BIOGAS PLANTS IN DENMARK*. URL: <https://en.energinet.dk/gas/biomethane/> (19.5.2024.)
34. ENERGINET, 2024 . *Biomethane*. URL: <https://en.energinet.dk/gas/biomethane/> (23.5.2024)
35. ENTSOG, 2023. *Gas Quality workshop*. URL: https://www.entsog.eu/sites/default/files/2023-11/AllPresentations_GQWorkshop2023_FV%20BEC.pdf (25.5.2024.)
36. EPA, 2024. *How Does Anaerobic Digestion Work?*. URL: <https://www.epa.gov/agstar/how-does-anaerobic-digestion-work> (27.5.2024.)
37. ETIP, 2020. *Biomethane*. URL: https://www.etipbioenergy.eu/images/ETIP_B_Factsheet_Biomethane.pdf (27.5.2024.)
38. European Commission, 2020. *Financing the green transition: The European Green Deal Investment Plan and Just Transition Mechanism*. URL: https://ec.europa.eu/regional_policy/en/newsroom/news/2020/01/14-01-2020-

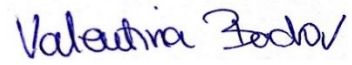
- financing-the-green-transition-the-european-green-deal-investment-plan-and-just-transition-mechanism (5.5.2024.)
39. European Commission, 2021. *Delivering the European Green Deal*. URL: https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal/delivering-european-green-deal_en (23.4.2024.)
 40. European Commission, 2022a. *Innovative biomethane for REPowerEU*. URL: <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/c4651f9b-eaf2-11ed-a05c-01aa75ed71a1/language-en> (17.5.2024)
 41. European Commission, 2022b. *Biomethane*. URL: https://energy.ec.europa.eu/topics/renewable-energy/bioenergy/biomethane_en (23.4.2024.)
 42. European Data Journalism Network, 2023. *Is biomethane the long term solution to stabilising EU energy markets?* . URL: https://www.europeandatajournalism.eu/cp_data_news/is-biomethane-the-long-term-solution-to-stabilising-eu-energy-markets/ (2.5.2024.)
 43. European Environment Agency, 2023. *EU achieves 20-20-20 climate targets, 55 % emissions cut by 2030 reachable with more efforts and policies*. URL: <https://www.eea.europa.eu/highlights/eu-achieves-20-20-20> (22.4.2024.)
 44. Fachverband, 2023. *Biogas market data in Germany 2022/2023*. URL: [https://www.biogas.org/edcom/webfvb.nsf/id/EN-German-biogas-market-data/\\$file/23-09-25_Biogasindustryfigures_2022-2023_english.pdf](https://www.biogas.org/edcom/webfvb.nsf/id/EN-German-biogas-market-data/$file/23-09-25_Biogasindustryfigures_2022-2023_english.pdf) (19.5.2024.)
 45. FlexSNG, 2021. *Flexible Production of Synthetic Natural Gas and Biochar via Gasification of Biomass and Waste Feedstocks*. URL: <https://www.flexsng.eu/> (23.5. 2024.)
 46. GRTgaz, 2022. *Biomethane injection in 2022*. URL: <https://www.grtgaz.com/en/medias/news/biomethane-injection-2022> (18.5.2024.)
 47. GRTgaz, 2023. *REX Injection Agricole et Industriel*. URL: <https://www.grtgaz.com/sites/default/files/2023-06/REX-2022-Injection-agricole-et-industrielle.pdf> (22.5.2024.)
 48. GERG, 2016. *Biomethane*. URL: <https://www.gerg.eu/projects/biomethane/> (23.5.2024)
 49. GERG, 2019. *Biomethane trace components and their potential impact on European gas industry*. URL: <https://www.gerg.eu/wp->

- content/uploads/2019/12/GERGBiomethaneProject_TraceComponents_EGATEC.pdf (27.5.2024.)
50. GERG, 2021. *60th Anniversary - Day 2: Biomethane* . URL: <https://www.youtube.com/watch?v=pYhNj0zFE-Y&list=PLTS2IQT9uQCvmQqobA8lYwIYdA8TMgdkF&index=6> (18.5.2024.)
 51. GreenMeUp, 2022. *The Project*. URL: <https://www.greenmeup-project.eu/the-project/> (22.5.2024.)
 52. Gas Storage Denmark, 2023. *EXPERIENCE AND POTENTIAL ISSUES WITH BIOMETHANE IN UNDERGROUND STORAGE IN DENMARK*. URL: https://www.entsog.eu/sites/default/files/2023-11/AllPresentations_GQWorkshop2023_FV%2BEC.pdf (27.6.2024.)
 53. Marcogaz, 2022. *BIOMETHANE ACCEPTANCE IN UNDERGROUND GAS STORAGE FACILITIES*. URL: <https://www.marcogaz.org/wp-content/uploads/2022/02/20220214-Biomethane-acceptance-in-UGS-facility.pdf> (19.6.2024.)
 54. NARODNE NOVINE br. 25/2020. *Strategija energetskeg razvoja Republike Hrvatske do 2030. s pogledom na 2050. godinu*. URL: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2020_03_25_602.html
 55. NARODNE NOVINE br. 63/2021. *Strategija niskougljičnog razvoja Republike Hrvatske do 2030. s pogledom na 2050. godinu*. URL: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2021_06_63_1205.html
 56. NeoNickel, 2024. *Oxidation*. URL: <https://www.neonickel.com/technical-resources/general-technical-resources/oxidation> (21.6.2024.)
 57. NET-Fuels, 2022. *NET-Fuels Project Summary*. URL: <https://netfuelsproject.org/> (22.5.2024.)
 58. PENSPEN, 2018. *Biomethane – Oxygen Content Assessment* . URL: <https://www.gasnetworks.ie/docs/corporate/gas-regulation/Oxygen-concentration-report-17985-AI-RPT-001-Rev-5-Biomethane-review-Penspen.pdf> (5.6.2024.)
 59. REGATRACE, 2020. *Mapping the state of play of renewable gases in Europe*. URL: <https://www.regatrace.eu/wp-content/uploads/2020/02/REGATRACE-D6.1.pdf>. (19.5.2024.)
 60. REGATRACE, 2022. *The New Italian Biomethane Decree*. URL: <https://www.regatrace.eu/the-new-italian-biomethane-decree/> (19.5.2024.)

61. The Engineering ToolBox, 2024. *Steel Pipes – Corrosion due to Oxygen*. URL:
https://www.engineeringtoolbox.com/oxygen-steel-pipe-corrosion-d_1170.html
(20.6.)

IZJAVA

Izjavljujem da sam ovaj rad izradila samostalno na temelju znanja stečenih na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu služeći se navedenom literaturom.

A handwritten signature in blue ink that reads "Valentina Badrov". The signature is written in a cursive style with a horizontal line underneath it.

Valentina Badrov



KLASA: 602-01/24-01/153
URBROJ: 251-70-12-24-2
U Zagrebu, 28. 8. 2024.

Valentina Badrov, studentica

RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-01/24-01/153, URBROJ: 251-70-12-24-1 od 26.08.2024. priopćujemo vam temu diplomskog rada koja glasi:

UTJECAJ SADRŽAJA KISIKA IZ BIOMETANA NA PODZEMNA SKLADIŠTA PLINA

Za mentoricu ovog diplomskog rada imenuje se u smislu Pravilnika o izradi i obrani diplomskog rada Prof. dr. sc. Daria Karasalihović Sedlar nastavnik Rudarsko-geološko-naftnog-fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Mentorica:

(potpis)

Prof. dr. sc. Daria Karasalihović
Sedlar

(titula, ime i prezime)

Predsjednica povjerenstva za
završne i diplomske ispite:

(potpis)

Izv. prof. dr. sc. Karolina
Novak Mavar

(titula, ime i prezime)

Prodekan za nastavu i studente:

(potpis)

Izv. prof. dr. sc. Borivoje
Pašić

(titula, ime i prezime)