

Mogući sadržaj vodika u smjesi prirodnog plina u transportnom sustavu i izmjene regulative vezane uz vodik

Šola, Haris

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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:169:221842>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-14**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET
Diplomski studij naftnog rudarstva

**MOGUĆI SADRŽAJ VODIKA U SMJESI PRIRODNOG PLINA U TRANSPORTNOM
SUSTAVU I IZMJENE REGULATIVE VEZANE UZ VODIK**

Diplomski rad

Haris Šola

N333

Zagreb, 2022.

MOGUĆI SADRŽAJ VODIKA U SMJESI PRIRODNOG PLINA U TRANSPORTNOM
SUSTAVU I IZMJENE REGULATIVE VEZANE UZ VODIK

HARIS ŠOLA

Diplomski rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za naftno-plinsko inženjerstvo i energetiku
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Sažetak

Utiskivanje vodika proizvedenog iz obnovljivih izvora energije u mrežu plinovoda, u dugoročnom smislu, može predstavljati način skladištenja obnovljive energije te djelomično dekarbonizirati plinsku industriju. S obzirom na vrlo veliki kapacitet mreže prirodnog plina u Europi, čak i niska stopa miješanja vodika znači apsorpciju velikih količina varijabilne obnovljive energije. Adekvatna koncentracija vodika pomiješanog s prirodnim plinom uvelike ovisi o značajkama postojeće mreže prirodnog plina, sastavu prirodnog plina i načinu krajnje primjene. Svaki element infrastrukture prirodnog plina ima različit stupanj prihvaćanja koncentracije vodika; međutim element koji ima najmanji stupanj prihvatljivosti koncentracije vodika određuje ukupnu dopuštenu koncentraciju vodika u transportnom sustavu prirodnog plina. Širom svijeta, stanje postojećih propisa i standarda za kvalitetu plina trenutno ograničava primjenu vodika. Treba ih ažurirati kako bi vodik imao priliku ispuniti svoj potencijal. Prilagodba nacionalnih propisa koji određuju granice dopuštenih koncentracija vodika u transportnom sustavu prirodnog plina pomogle bi da se omogući umješavanje i krene razvoj vodikovog tržišta.

Ključne riječi: vodik, utiskivanje, cjevovod, sastav, koncentracija, regulativa

Diplomski rad sadrži: 46 stranica, 16 slika, 7 tablica, 21 reference

Jezik izvornika: hrvatski

Diplomski rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta
Pierottijeva 6, Zagreb

Voditelj: dr. sc. Daria Karasalihović Sedlar, redovita profesorica RGNF

Ocjenjivači: dr. sc. Daria Karasalihović Sedlar, redovita profesorica RGNF
dr. sc. Nikola Vištica, docent RGNF
dr. sc. Luka Perković, izvanredni profesor RGNF

Datum obrane: 17. veljače 2022., Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu

POSSIBLE HYDROGEN CONTENT IN THE NATURAL GAS MIXTURE IN THE
TRANSPORTATION SYSTEM AND HYDROGEN-RELATED REGULATORY
CHANGES

HARIS ŠOLA

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

Summary

Injecting hydrogen produced from renewable energy sources into the pipeline network can be a way of storing renewable energy and partially decarbonizing the gas industry. Because of Europe's very large gas network capacity, even low hydrogen mixing rates would mean absorbing significant amounts of variable renewable energy. The optimal concentrations of hydrogen mixing with natural gas significantly depend on the characteristics of the existing gas network, the composition of natural gas and the method of final application. Each element of the natural gas infrastructure has a different degree of acceptance of hydrogen concentration; however, the element with the lowest degree of acceptance of the hydrogen concentration determines the total permissible hydrogen concentration in the natural gas transmission system. Worldwide, the existing gas quality regulations and standards currently limit the hydrogen application. They need to be updated so that the hydrogen could reach its potential. Adaptation of national regulations which define the limits of permissible concentrations of conductors in the natural gas transmission system would enable the mixing and encourage the development of hydrogen.

Keywords: hydrogen, injection, pipeline, composition, concentration, regulation

Master's thesis contains: 46 pages, 16 figures, 7 tables, 21 references

Original in: Croatian

Thesis deposited at: The Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum
Engineering,
Pierottijeva 6, Zagreb 10 000

Supervisor: Full Professor Daria Karasalihović Sedlar, PhD

Reviewers: Full Professor Daria Karasalihović Sedlar, PhD
Assistant Professor Nikola Vištica, PhD
Associate Professor Luka Perković, PhD

Date of defense: February 17, 2022, Faculty of Mining, Geology and Petroleum
Engineering, University of Zagreb

SADRŽAJ

I. POPIS SLIKA	I
II. POPIS TABLICA	II
III. POPIS KORIŠTENIH OZNAKA I PRIPADAJUĆIH SI JEDINICA	III
IV. POPIS KORIŠTENIH KRATICA	IV
1. UVOD	1
2. VODIK	4
2.1. Svojstva.....	4
2.2. Proizvodnja	5
2.3. Strategija korištenja vodika za dekarbonizaciju globalne ekonomije.....	6
3. UTJECAJ VODIKA NA PARAMETRE KVALITETE PLINA I NJENU STABILNOST	9
3.1. Gornja ogrijevna vrijednost (Hg).....	9
3.2. Wobbe indeks (WI).....	10
3.3. Metanski broj (MB)	14
3.4. Utjecaj na svojstva smjese prirodnog plina	15
4. TEHNIČKE BARIJERE PRI POVEĆANOJ KONCENTRACIJI VODIKA U SMJESI PRIRODNOG PLINA U TRANSPORTNOM SUSTAVU	22
4.1. Utjecaj vodika na materijal cjevovoda.....	22
4.2. Kompresori	24
4.3. Uređaji za miješanje prirodnog plina i vodika u cjevovodu	26
4.4. Kromatografi.....	29
4.5. Plinomjeri.....	30
4.6. Trošila	32
5. KVALITETE PLINA I IZMJENE REGULATIVE VEZANE UZ VODIK	36
5.1. Dozvoljena koncentracija vodika u transportnom sustavu	36
5.2. Europski standard kvalitete plina u plinskoj infrastrukturi – skupine H	37

5.3. Standard u RH.....	38
5.4. Usporedba parametra standarda kvalitete plina (CEN, EASEE GAS).....	40
6. ZAKLJUČAK.....	42
7. LITERATURA	44

I. POPIS SLIKA

Slika 1-1. Projekti s vodikom u svijetu	3
Slika 2-1. Troškovi proizvodnje vodika iz hibridnih solarnih fotonaponskih elektrana i vjetroelektrana na kopnu dugoročno	4
Slika 3-1. Grafički prikaz Wobbe indeksa plinova u smjesi bez i sa vodikom	11
Slika 3-2. Grafički prikaz Wobbe indeksa kao funkcija % vodika u suhom i vlažnom plinu ($WI=f(\%H_2)$).....	12
Slika 3-3. Utjecaj vodika na prirodni plin (Hg i WI)	14
Slika 3-4. Grafički prikaz metanskog broja plinova u smjesi bez i sa vodikom.....	15
Slika 3-5. Utjecaj koncentracije vodika na gustoću smjese prirodnog plina	16
Slika 3-6. Utjecaj koncentracije vodika na viskoznost smjese prirodnog plina.....	17
Slika 3-7. Utjecaj koncentracije vodika na gubitke tlaka u vodoravnom cjevovodu prirodnog plina	18
Slika 3-8. Utjecaj koncentracije vodika u prirodnom plinu na pad temperature preko prijenosnog cjevovoda.....	19
Slika 3-9. Utjecaj vodika na svojstva u smjesi prirodnog plina i vodika.....	21
Slika 4-1. Struktura statičke miješalice od 7 jedinica	28
Slika 4-2. Granične koncentracije vodika u smjesi prirodnog plina pri (ovisne o WI)	33
Slika 4-3. Utjecaj povećane koncentracije vodika u smjesi prirodnog plina na različite uređaje	35
Slika 4-4. Tolerancija komponenti mreže prirodnog plina prema koncentraciji vodika (vol%).....	35
Slika 5-1. Dozvoljena koncentracija vodika u transportnom sustavu prirodnog plina	37

II. POPIS TABLICA

Tablica 2-1. Fizikalna svojstva vodika.	5
Tablica 3-1. Usporedba parametara kvalitete plina (H ₂ , prirodni plin i UPP).....	9
Tablica 3-2. Utjecaj 10% vodika u suhom plinu pri 40 bar, 280 K.....	13
Tablica 3-3. Utjecaj koncentracije vodika na kritičnu temperaturu i tlak prirodnog plina.	19
Tablica 5-1. Parametri standardne kvalitete plina u Republici Hrvatskoj do 1.10.2021. (sve vrijednosti su iskazane pri standardnim referentnim uvjetima - 15/15 °C).....	39
Tablica 5-2. Parametri standardne kvalitete plina u Republici Hrvatskoj.....	40
Tablica 5-3. Usporedba propisanih parametara kvalitete plina (CEN, EASEE GAS, HR)	41

III. POPIS KORIŠTENIH OZNAKA I PRIPADAJUĆIH SI JEDINICA

Wg – gornji Wobbe indeks [MJ/m³]

Hg – gornja ogrjevna vrijednost [MJ/m³]

d – relativna gustoća [-]

Wd – donji Wobbe indeks [MJ/m³]

Hd – donja ogrjevna vrijednost [MJ/m³]

IV. POPIS KORIŠTENIH KRATICA

EU – Europska Unija (engl. *European Union*)

IEA – Internacionalna energetska agencija (engl. *International Energy Agency*)

P2G – (engl. *Power-to-gas*)

H2NG - prirodni plin obogaćen vodikom

Hg - Gornja ogrjevna vrijednost plina (engl. *Gross/Higher Calorific/Heat Value Of Gas*)

WI - Wobbe indeks

Z - Faktor stlačivosti

GC - Plinski kromatoraf

UAG - Neutvrđene količine plina

CEN - Europski odbor za normizaciju (engl. *European Committee for Standardization*)

ENTSOG - Europsko udruženje operatora transportnih sustava (engl. *European Network of Transmission System Operators for Gas*)

1. UVOD

Globalna klimatska kriza potaknula je niz razvojnih strategija, mjera, zakonodavnih alata i planova krajem 2019. godine, u svrhu postizanja učinkovitijeg i bolje povezanog energetskeg sektora radi čistijeg planeta i snažnijeg gospodarstva. Europski zeleni plan (engl. *European Green Deal*) je jedna od takvih strategija koju je Europska komisija predstavila 2019. godine. Europski zeleni plan je okvirni plan koji uključuje mjere za povećanje učinkovitosti resursa prelaskom na čisto "kružno" gospodarstvo i suzbijanje klimatskih promjena i smanjenje onečišćenja. Vodeći se spomenutim europskim zelenim planom, Europa se želi transformirati u klimatski neutralno, pravedno i prosperitetno društvo kroz transformaciju svog gospodarskog modela. Zahvaljujući Pariškom sporazumu, globalni naponi za smanjenje emisija stakleničkih plinova imaju za cilj ograničiti globalno zatopljenje ispod 2°C, a po mogućnosti na 1,5°C. Potrebno je postići nultu neto stopu emisija CO₂ na globalnoj razini do 2050. godine, a neutralnost svih ostalih stakleničkih plinova do kraja stoljeća. Kako bi postigli svoje ambiciozne ciljeve u borbi protiv klimatskih promjena, Europska energetska tranzicija i razvoj prema niskougljičnoj budućnosti ključni su za borbu protiv klimatskih promjena.

U cilju klimatske neutralnosti, Europa treba transformirati svoj energetskeg sustav, koji je odgovoran za 75% emisija stakleničkih plinova u EU (Krsnik i Pavlović, 2020). Energetskeg tranzicija predstavlja pomak u globalnom energetskeg sektoru s izvora energije iz fosilnih goriva na izvore energije s niskim udjelom ugljika. Ključna potreba za tranziciju je smanjenje emisija stakleničkih plinova iz energetskeg i prometnog sektora kako bi se ublažile klimatske promjene. Energetskeg sustav u budućnosti bit će u potpunosti obnovljiv, a biometan i zeleni vodik imati će veliku ulogu u kombinaciji s električnom energijom dobivenu iz obnovljivih izvora, uz to koristeći postojeću dobro razvijenu infrastrukturu. Strategijom za integraciju energetskeg sustava i Strategijom za vodik za klimatski neutralnu Europu, EU prepoznaje da je postojeći sustav prirodnog plina platforma za buduću upotrebu dekarboniziranih plinova te da je vodik izvor energije neophodan za potpunu dekarbonizaciju EU. Integracija energetskeg sustava podrazumijeva planiranje i upravljanje sustavom u cjelini, povezivanje različitih energetskeg nositelja, infrastrukture i sektora potrošnje. Strategija navodi 38 mjera za provedbu potrebnih reformi. To uključuje izmjene postojećeg energetskeg zakonodavstva, financijsku potporu za istraživanje i uvođenje novih tehnologija i digitalnih alata, smjernice država članica o

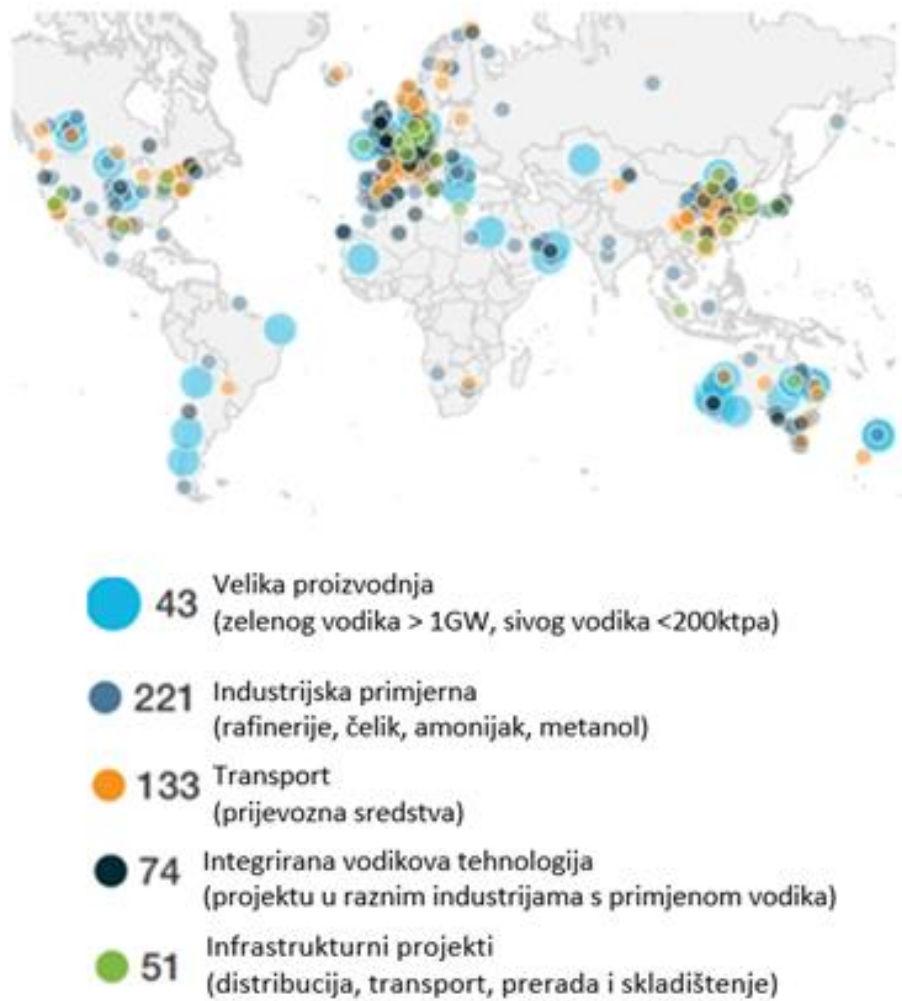
fiskalnim mjerama i postupno ukidanje subvencija za fosilna goriva, reforme upravljanja tržištem, cjelokupno planiranje infrastrukture i bolje informacije za potrošače (Krsnik i Pavlović, 2020).

Posljednjih godina čisti vodik postaje sve češća tema energetske tranzicije i dekarbonizacije energetskog sektora, što je neophodno za postizanje klimatskih ciljeva EU. Uloga vodika u energetskim i transportnim sustavima u budućnosti će postati još važnija, pogotovo jer će cilj smanjenja emisije stakleničkih plinova postati ambiciozniji. Vodik može pomoći u dekarbonizaciji industrija koje trebaju hitno smanjenje emisije ugljika. Ako se vodik proizvodi korištenjem izvora energije s niskim udjelom ugljika poput sunca, vjetra, biomase itd., miješanje vodika s prirodnim plinom može značajno pomoći u postizanju strateških ciljeva. Prema ovim smjernicama, Europska komisija osnovala je Europski savez za čisti vodik. Savez će igrati ključnu ulogu u provedbi ove strategije te će surađivati s industrijom, civilnim društvom i nacionalnim, regionalnim i lokalnim javnim tijelima kako bi podržala ulaganja za povećanje proizvodnje i potražnje. Najvažniji cilj saveza za čisti vodik je razviti jasan plan za buduće održive investicijske projekte (Quarton i Samsatli, 2020).

U svojoj strateškoj viziji za klimatski neutralnu EU, očekuje se da će se udio vodika u europskoj energetskoj mješavini povećati s manje od 2% danas na gotovo 13% do 14% do 2050. godine. Cilj strategije je dekarbonizirati proizvodnju vodika i početi ga koristiti kao alternativu fosilnim gorivima u uvjetima pada cijena obnovljive energije i ubrzanog tehnološkog razvoja. Strategija predviđa postupno uvođenje tehnologija na bazi čistog vodika u tri faze do 2050. (Šarčević, 2020). Vodik je temelj za održivu i sigurnu energetsku budućnost, budući da EU ima dobro razvijen sustav prijenosa i distribucije plina. Veća upotreba vodika u prijenosnim mrežama prirodnog plina ekonomski je opravdana samo ako se promatra kao dugoročna energetska opcija. U ovom diplomskom radu, analizirati će se mogući sadržaj vodika u smjesi prirodnog plina u transportnom sustavu i izmjene regulative vezane uz vodik, odnosno kako sadržaj vodika u smjesi prirodnog plina utječe na parametre kvalitete plina i njenu stabilnost i kako utječe na pojedine elemente transportnog sustava prirodnog plina.

Razvoj tehnologije vodika značajno utječe na povećanje broja projekata na globalnoj razini. Kao što slika 1-1. prikazuje, u vrijeme pripreme ovog rada, aktivno je 520 velikih projekata i 16 novonajavljenih na globalnoj razini, što predstavlja 100% povećanje

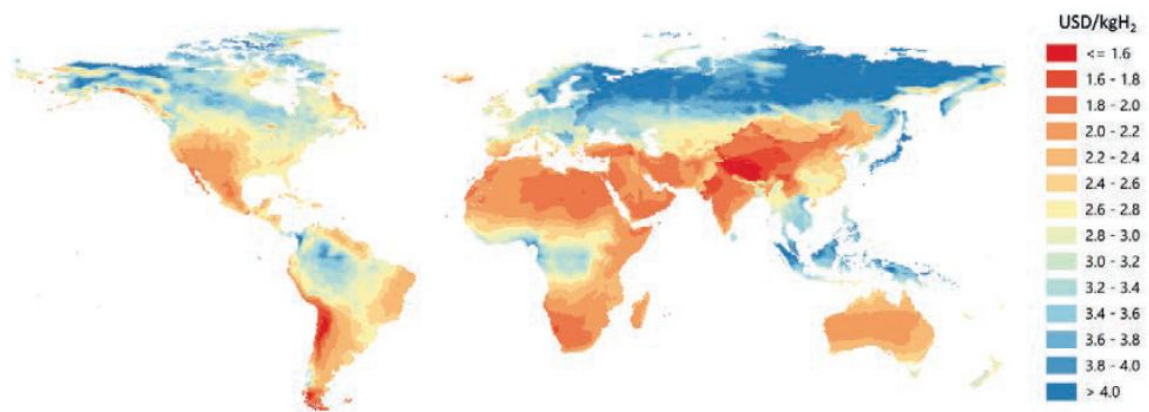
od siječnja 2021. Oko 70% projekata najavilo je potpuno ili djelomično puštanje u rad prije 2030.



Slika 1-1. Projekti s vodikom u svijetu (Hydrogen council, 2021)

2. VODIK

Vodik i vodikovo gospodarstvo jedan su od kamena temeljaca zelene tranzicije i dekarbonizacije koju snažno zagovara EU, posebno u prometnom sektoru. Zbog mogućnosti proizvodnje vodika iz obnovljivih izvora energije i činjenice da tijekom korištenja nema emisija stakleničkih plinova, smatra se zelenim gorivom. Vodik može biti gorivo, energent, sirovina i može se koristiti kao medij za skladištenje energije. Na temelju najnovijih trendova u energetici, vodik se smatra važnim nosiocem održive, pouzdane i isplative energije budućnosti. Danas se godišnje proizvede oko 120 milijuna tona vodika, od čega je dvije trećine čisti vodik, a preostala trećina u smjesama s drugim plinovima. Smanjeni troškovi solarnih fotonaponskih elektrana i vjetroelektrana mogli bi ih učiniti cjenovno pristupačnim izvorom za proizvodnju vodika u regijama s povoljnim resursnim uvjetima (slika 2-1.) (IEA, 2019).



Slika 2-1. Troškovi proizvodnje vodika iz hibridnih solarnih fotonaponskih elektrana i vjetroelektrana na kopnu dugoročno (IEA, 2019)

2.1. Svojstva

Vodik je najlakši element u periodnom sustavu i najzastupljeniji kemijski element u svemiru. U znanstvenim i političkim krugovima nazivaju ga gorivom budućnosti jer vodik, u kontaktu s kisikom u gorivnim ćelijama, pokreće vozila bez sagorijevanja, stvaranja emisija stakleničkih plinova i drugih čestica. Jedini nusproizvod je voda. Jedan kilogram vodika ima nekoliko puta veću energetska vrijednost od iste količine naftnih goriva. Spremnik vodika od 5 kg daje vozilu autonomni domet vožnje od 500 do 600 km, što je prosječna sposobnost autonomne vožnje današnjih vozila na klasični benzin ili dizel. Na

Zemlji postoji gotovo isključivo u vezanom obliku (H_2), tj. u raznim spojevima. U plinovitom stanju je pri standardnom tlaku i temperaturi, bezbojan, bez mirisa, okusa, zapaljiv, ali neotrovan. Najmanje je gustoće od svih plinova. Upravo zato što je lakši od zraka, vodik se izdvaja iz atmosfere i rijetko postoji u čistom molekularnom obliku (Šarčević, 2020).

Postoji u velikim količinama u obliku spojeva, uglavnom u obliku vode. Sastojak je mnogih organskih spojeva, kiselina i otopina. U kemiji je vodik reduksijski agens, u kombinaciji s mnogim drugim elementima, čineći oko 93 posto svih atoma, odnosno tri četvrtine mase svemira, a kao slobodan element javlja se u samo tragovima. U zraku vodik gori plavkastim, gotovo nevidljivim plamenom na temperaturi od oko $2045^{\circ}C$, ne stvara čađu i emitira oko 10 puta manje zračenja od ostalih zapaljivih plinova. Posljedično, rizik od izravnog zagrijavanja okoliša i mogućih ozljeda osoblja je smanjen. Njegovim izgaranjem nastaje samo vodena para, koja je potpuno bezopasna za okoliš (Krsnik i Pavlović, 2020).

Tablica 2-1. Fizikalna svojstva vodika (IEA, 2019)

Svojstva	Vodik	Usporedba s ostalim plinovima
Gustoća (plin)	0,89 kg/m ³ (0°C, 1 bar)	1/10 od prirodnog plina
Gustoća (tekućina)	70,79 kg/m ³ (-253 °C, 1 bar)	1/6 od prirodnog plina
Energija gustoće	0,01 MJ/l	1/3 od prirodnog plina
Brzina izgaranja	346 cm/s	8× metana
Raspon izgaranja	4-77% u zraku po volumenu	6× brže od metana
Energija izgaranja	0,02 MJ	1/10 od metana

2.2. Proizvodnja

Vodik se često smatra nositeljem energije jer se mora proizvoditi iz primarnih izvora energije kao što su prirodni plin, ugljen ili uz pomoć obnovljivih izvora energije. Velika većina vodika u svijetu proizvodi se parnim reformiranjem, djelomičnom

oksidacijom i autotermalnim reformiranjem prirodnog plina te raznim procesima rasplinjavanja ugljena, dok se samo mali dio proizvodi rasplinjavanjem biomase i elektrolizom vode (Šarčević, 2020).

Razlikuje se podjela vodika na zeleni, plavi i sivi ovisno o proizvodnji. Danas je proizvodnja zelenog vodika tehnički izvediva i približava se gospodarskoj konkurentnosti. Povećani interes za opskrbu zelenim vodikom proizlazi uglavnom iz smanjenja cijene proizvodnje obnovljive energije i izazova koje postavlja integracija mreže s rastućim udjelom varijabilne energije iz takvih izvora. Dobiva se iz solarnih elektrana, vjetroelektrana ili hidroelektrana elektrolizom vode, gdje električna energija proizvedena iz obnovljivih izvora kemijskim postupkom razdvaja vodu na kisik i vodik (dakle, vodik se proizvodi elektrolizom vode korištenjem obnovljivih izvora energije). Plavi vodik nastaje procesom rasplinjavanja otpada ili biomase, ali oslobađa određenu količinu ugljičnog dioksida u atmosferu. Sivi vodik se dobiva parnim reformiranjem prirodnog plina, te se ta stara tehnologija koristi najviše u proizvodnji vodika u rafinerijama i petrokemijskoj industriji za npr. sintezu amonijaka ili proizvodnju derivate u rafinerijama. Novo tehnološko rješenje također pokušava pretvoriti sivi vodik u plavi vodik skladištenjem ugljičnog dioksida u podzemnim skladištima. Trenutno se više od 95% vodika proizvodi iz ugljikovodika, a ugljični dioksid je štetan nusproizvod (Krsnik i Pavlović, 2020).

Smanjenjem troškova za el. energiju iz obnovljivih izvora, konkretno solarnih ćelija i vjetroelektrana, raste interes za proizvodnjom vodika postupkom elektrolize. Da bi se proizvelo dovoljno vodika da se zadovolje sve potrebe za energijom, utrošak struje bio bi 3600 TWh, što prelazi ukupnu godišnje generiranu el. energiju u Europskoj uniji (IEA, 2019).

2.3. Strategija korištenja vodika za dekarbonizaciju globalne ekonomije

Komisija EU-a u Bruxellesu pokrenula je “Savez za čisti vodik” nacionalnih vlada i tvrtki koje djeluju na području vodikove tehnologije. Savez za čisti vodik temelji se na strategiji korištenja vodika za ostvarivanje cilja dekarbonizacije i transformiranje Europe u globalnog lidera za vodikove tehnologije. Neki od razloga zašto je vodik primarni izbor:

- Vodik ima najveću energetska gustoću po masi od svih konvencionalnih goriva, gotovo tri puta veću od mase benzina ili dizela, pa se koristi kao gorivo za svemirska putovanja.

- Vodik izgaranjem emitira toplinu, a elektrokemijski se pretvara u električnu energiju pa se koristio u sustavima ulične rasvjete, primjerice, već 1808. godine u Londonu. Modernija i ekološki prihvatljivija tehnologija CO₂ za proizvodnju vodika je elektroliza vode.
- Vodik se može transportirati kao komprimirani plin ili kriogena tekućina, a njegovo korištenje kao gorivo ne proizvodi smog, ne zagađuje atmosferu ugljičnim dioksidom, niti ispušta dušikove okside.

Razvoj gospodarstva temeljenog na smanjenju upotrebe fosilnih goriva u proizvodnji električne energije i transportu, dovodi do povećanog interesa za vodik kao nositelja energije budućnosti. Utiskivanje vodika iz proizvedenog iz obnovljivih izvora energije u plinske mreže predstavlja moguće poboljšanje ekonomičnosti power-to-gas (P2G) sustava. Dugoročno gledano, ovo bi mogao biti način pohranjivanja obnovljive energije i djelomične dekarbonizacije plinske industrije. Udio obnovljivih izvora energije neprestano raste u globalnoj opskrbi energijom, a P2G tehnika smatra se izvedivim skladištenjem viška obnovljivih izvora električne struje. Obnovljivi izvori energije mogu pružiti beskonačnu opskrbu energijom, međutim njihova isprekidana i raspodijeljena priroda podrazumijeva njihovo učinkovito skladištenje i odgovarajući sustav za pohranu (Gondal, 2019). To će održati sustav u ravnoteži tijekom promjena potražnje (kao što je grijanje zimi).

S obzirom na vrlo veliki kapacitet europske plinske mreže, čak i niska razina miješanja vodika znači apsorpciju velikih količina varijabilne obnovljive energije. Adekvatne koncentracije umješavanja vodika sa prirodnim plinom značajno ovise o značajkama postojeće plinske mreže, sastavu prirodnog plina i načinu krajnje primjene. Svrha cjevovoda je isporuka plina, odnosno određene količine energije, svakom korisniku (Šarčević, 2020).

Transport vodika presudan je čimbenik u troškovima, emisijama i potrošnji energije koji uključuju središnju proizvodnju. Jedan od načina smanjenja troškova transporta vodika je miješanje vodika s prirodnim plinom i transport postojećim cjevovodom za prirodni plin. Utiskivanje vodika u plinsku mrežu je postupak gdje je moguće djelomično miješanje s prirodnim plinom ili kao potpuna zamjena (100% vodik). Općenito, kapaciteti plinskih sustava su veći u odnosu na kapacitete električne energije, te plinske mreže mogu lako apsorbirati višak električne energije pomoću tehnologije vodika (Quarton i Samsatli, 2020).

Plin u cjevovodu (engl. *linepack*) održava tlak i osigurava kontinuirani protok plina do potrošača na mjestu preuzimanja. Da bi se zadovoljila potražnja za energijom, protok plina mora biti dovoljno visok, što se kontrolira padom tlaka u cjevovodu. Cjevovod je najekonomičnije sredstvo prijevoza velikih količina vodika na velike udaljenosti (Witkowski et al., 2018). Budući da ukupna razina tlaka ovih cjevovoda može biti raznolika, može se mijenjati i količina pohranjenog plina.

Visokotlačni plinski sustavi, kao što su nacionalni i regionalni transportni sustavi imaju veću fleksibilnost *linepack*-a zbog većih raspona tlaka i volumena cjevovoda. Niža gustoća energije vodika također znači da *linepack* fleksibilnost cjevovoda koji ima vodik niži je nego za prirodni plin. Taj se učinak pogoršava pri višim tlakovima nižom stišljivošću vodika u usporedbi s prirodnim plinom. Upotrebljiv *linepack* cjevovoda oscilira ovisno o brzini protoka cjevovoda i rasponu tlakova u cjevovodu koji mogu oscilirati. Pod odgovarajućim uvjetima i relativno niskim koncentracijama vodika, miješanje zahtijeva manje preinake u radu i održavanju cjevovodne mreže. Na temelju dosadašnjih istraživanja, pojavljuju se samo manji problemi s mješavinama vodika, od 5% do 15%, i prirodnog plina, ovisno o uvjetima na lokaciji i sastavu komponenti prirodnog plina (Witkowski et al., 2018).

Utiskivanje vodika u plinske mreže može smanjiti ili eliminirati emisije iz grijanja i kuhanja u kućanstvima. Iako bi uređaje za krajnju uporabu, poput štednjaka i kotlova, trebalo promijeniti zbog veće razine utiskivanja vodika, ukupni utjecaj na kućanstvo koji koriste grijane na plin bio bi manji nego za prelazak na elektrifikaciju. Prednost utiskivanja vodika u plinske mreže je smanjenje emisije stakleničkih plinova iz krajnje upotrebe plina. Djelomičnim utiskivanjem postiže se nisko smanjenje emisija stakleničkih plinova, zbog niže energetske gustoće vodika. Npr. utiskivanje vodika od 20 vol.% u smjesi prirodnog plina smanjuje emisije stakleničkih plinova konačne mješavine plina za samo 7% (Quarton i Samsatli, 2020).

3. UTJECAJ VODIKA NA PARAMETRE KVALITETE PLINA I NJENU STABILNOST

Proizvodnja zelenog vodika je pouzdano rješenje budući da se može odmah proizvesti iz električne energije i umiješati sa prirodnim plinom u postojeću infrastrukturu prirodnog plina. Ovaj scenarij će u bliskoj budućnosti dovesti do miješanja vodika s prirodnim plinom, čiji se utjecaj na infrastrukturu aktivno proučava. Proizvedeni vodik može se umiješati izravno u mreže prirodnog plina ili se koristi za proizvodnju metana putem metanacije. Nakon dekarbonizacije, ovisno o razvoju tehnoloških i ekonomskih aspekata, budućnost prirodnog plina uključivat će korištenje miješanog vodika i metana, koji se u literaturi također navodi kao prirodni plin obogaćen vodikom (H₂NG).

Prirodni plin koji prolazi plinskim cjevovodom ima primjese pri čemu je širok raspon komponenata koje nisu ugljikovodici. Miješanje vodika s prirodnim plinom utječe na svojstva i performanse protoka prirodnog plina u cjevovodu. Razne udruge i energetske kompanije aktivno proučavaju utjecaj vodika na parametre plina, kao i razne studije i projekti koje govore o utiskivanju vodika u plinske mreže. Glavni parametri za ocjenu kvalitete plina je naravno ogrjevna vrijednost, Wobbeov indeks i metanski broj, pa će oni biti detaljnije objašnjeni u nastavku. Svojstva vodika su vrlo različita od svojstava prirodnog plina. U tablici 3-1. je prikazana usporedba nekih od parametara kvalitete plina za vodik, prirodni plin i ukapljeni prirodni plin (UPP).

Tablica 3-1. Usporedba parametara kvalitete plina (H₂, prirodni plin i UPP) (Krsnik i Pavlović, 2020)

Parametri kvalitete plina	H ₂	Prirodni plin	UPP
Hg (kWh/m ³)	3,36	11,00	11,46
Wi (kWh/m ³)	12,74	14,09	15,56
Relativna gustoća	0,0696	0,6114	0,6212
Metanski broj	0	78	73

3.1. Gornja ogrjevna vrijednost (Hg)

Gornja ogrjevna vrijednost plina (engl. *Gross/Higher Calorific/Heat Value Of Gas*, Hg), je količina energije dobivena potpunim izgaranjem smjese plina i zraka pri standardnim uvjetima (15⁰C i 101325Pa) nakon što se dimni plinovi kao produkti izgaranja ohlade na početnu temperaturu smjese plina i zraka. Ovu ogrjevnju vrijednost nazivamo gornjom ogrjevnju vrijednošću, jer hlađenje na početnih 1⁰C uzrokuje kondenzaciju vlage

u dimnom plinu, što se događa na približno 60⁰C tijekom stehiometrijskog izgaranja. Donja ogrjevna vrijednost plina (engl. *Net/Lower Calorific/Heat Value Of Gas*, Hd) računa se oduzimanjem topline kondenzacije vlage u dimnim plinovima od gornje ogrjevne vrijednosti. Ogrjevna vrijednost plina ključni je parametar za izračun energije (kWh) prirodnog plina primljenog ili isporučenog u svim transakcijama na tržištu prirodnog plina. Energetska vrijednost vodika je niža od prirodnog plina, te za isti tlak kubni metar vodika sadrži 1/3 energije kubnog metra prirodnog plina.

Gornja ogrjevna vrijednost vodika je oko 12 MJ/m³, dok je gornja ogrjevna vrijednost prirodnog plina oko 39 MJ/m³. Prosječna ogrjevna vrijednost smjese koja sadrži 10% koncentracije vodika i 90% koncentracije metana (33,42 MJ/m³) je 6,9% niža od čistog metana (37,78 MJ/m³), dok postotak 20% smjese vodika i metana je oko 13,7% (30,96 MJ/m³). Kako bi se zadovoljila ista potražnja za energijom, potrebno je povećati transport vodika. No, vodik je devet puta manje gustoće od prirodnog plina. Stoga protok vodika tri puta veći od protoka prirodnog plina će proizvesti otprilike isti pad tlaka, što je najvažniji parametar u plinskoj mreži (Šarčević, 2020).

3.2. Wobbe indeks (WI)

Wobbe indeks (WI) je omjer između ogrjevne vrijednosti i korijena relativne gustoće. Indikator je međusobne zamjenjivosti plinova i zbog toga najvažniji je parametar izgaranja za plinske uređaje, specificiran u svim zemljama. Dodavanje vodika prirodnom plinu utječe na Wobbe indeks. Pomoću Wobbeovog indeksa može se zaključiti može li uređaj kod kojeg prirodni plin izgara kontinuirano u plinskim gorionicima (plinski kotlovi, plinske turbine, plinska kuhala itd.) pouzdano raditi na alternativnom gorivu bez preinaka.

Plinske turbine su toplinski strojevi, odnosno motori s unutarnjim izgaranjem koji kontinuirano sagorijevaju plin kao gorivo pri relativno niskim tlakovima, a čiji su zahtjevi za kvalitetom goriva prvenstveno određeni Wobbeovim indeksom (WI). WI je važan parametar za uređaje kao što su plinski kotlovi ili kuhala jer je i njihovo izgaranje kontinuirano (Karasalihović Sedlar et al., 2019).

Gornji Wobbe indeks se izražunava na sljedeći način (Šarčević, 2020):

$$W_g = H_g / \sqrt{d} \quad (3-1)$$

gdje su:

W_g – gornji Wobbe indeks, MJ/m³

H_g – gornja ogrjevna vrijednost, MJ/m³

d – relativna gustoća,

Ako se radi o donjem Wobbe indeksu, tada je:

$$W_d = H_d / \sqrt{d} \quad (3-2)$$

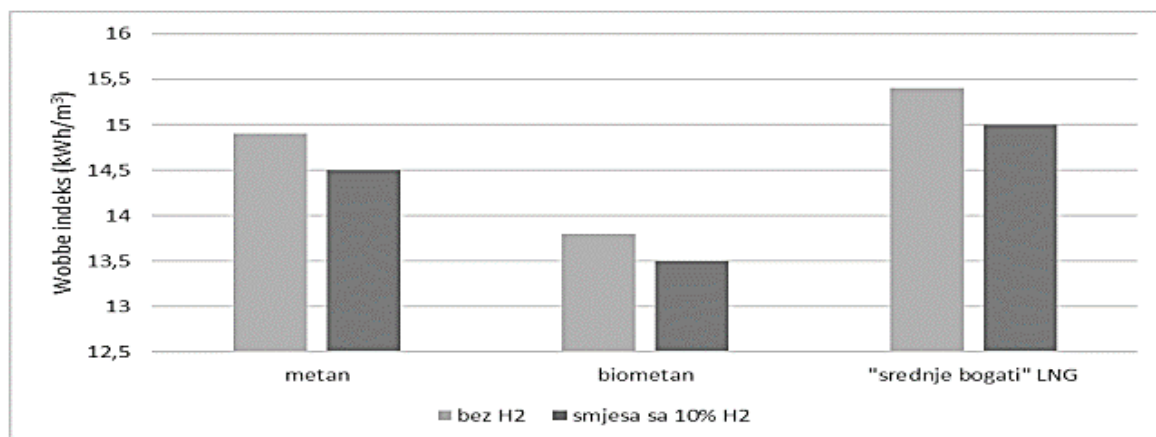
gdje su:

W_d – donji Wobbe indeks, MJ/m³

H_d – donja ogrjevna vrijednost, MJ/m³

Europska nacionalna tržišta plina imaju različite raspone Wobbeovog indeksa. Europska harmonizirana praksa WI ima za cilj razviti jedinstveni standard kvalitete plina za cijelu EU. Niz zemalja EU (Francuska, Italija, Poljska, Njemačka, Danska, Mađarska, Nizozemska, Estonija) predložile su nekoliko opcija za mogući raspon Wobbeovog indeksa. Hrvatska ima gornji Wobbe indeks (utvrđenog na temelju H_g) od 12,90 do 15,00 kWh/m³ i donji Wobbe indeks (utvrđenog na temelju H_d) od 11,62 do 13,51 kWh/m³ (Narodne Novine, 2021).

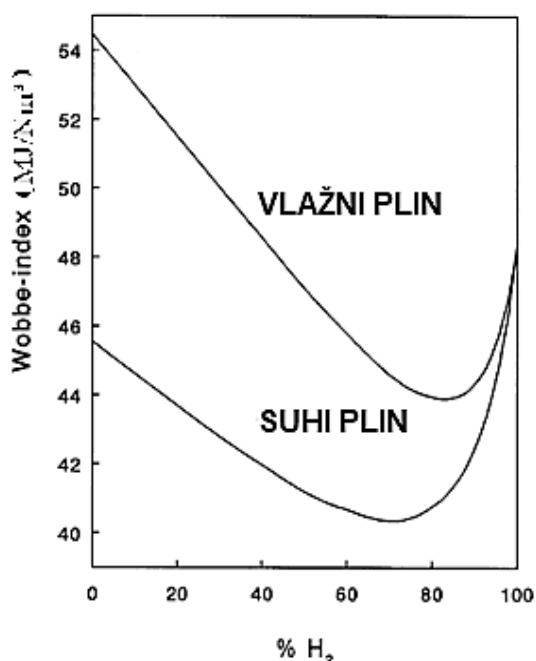
Poznato je da dodavanje vodika blago smanjuje W_i , a dodavanje 10% vodika u smjesu prirodnog plina smanjuje Wobbeov indeks za oko 3%, što prikazuje slika 3-1. Wobbeov indeks za smjesu koja sadrži 10% koncentracije vodika i 90% koncentracije metana ima 2,45% manju vrijednost nego Wobbe indeks čistog metana, odnosno za 4,81% za smjesu od 20% vodika i metana (Šarčević, 2020).



Slika 3-1. Grafički prikaz Wobbe indeksa plinova u smjesi bez i sa vodikom (Krsnik i Pavlović, 2020)

Varijacije uzrokovane različitim vrstama plina znatno su veće od učinka uzrokovanog miješanjem 10% vodika. Vodik ima $W_g = 48,23 \text{ MJ/Nm}^3$, $W_d = 40,65 \text{ MJ/Nm}^3$, vrijednosti za metan su $W_g = 53,28 \text{ MJ/Nm}^3$ i $W_d = 47,91 \text{ MJ/Nm}^3$. Ako se uzme u obzir biometan, koji već ima nizak Wobbe indeks (oko $13,8 \text{ kWh/m}^3$) lokalne specifikacije mogle bi spriječiti utiskivanje vodika u plinsku mrežu (slika 3-1). Većina plinova ima visok Wobbe indeks, pa je potrebno umješavanje dušika kako bi se zadovoljile granice Wobbe indeksa. Ako se dodaje i vodik potrebno je umiješati manje dušika, dakle u tom slučaju Wobbe indeks se može održavati konstantnim dodavanjem dušika istovremeno s vodikom. Budući da je vrijednost grijanja mola vodika oko 1/3 ona mola metana, gustoća energije prirodnih plinova smanjuje se ako se ubrizgava vodik. Kao što će se kasnije raspravljati, ponekad se dušik može ubrizgati istovremeno s vodikom kako bi se dobila propisana vrijednost za Wobbe indeks (Schouten et al., 2004).

Na slici 3-2. prikazano je da pri jednostavnim dodavanjem H_2 suhom prirodnom plinu, Wobbe indeks će se smanjivati do otprilike 70% H_2 , dok za dodavanje vlažnom prirodnom plinu WI će se linearno smanjivati do otprilike 80% H_2 . Utjecaj H_2 na taj način odražava činjenicu da se u ovom području ogrjevna vrijednost smjese smanjuje brže od kvadratnog korijena gustoće. Pri visokoj koncentraciji vodika, Wobbe indeks ponovno počinje rasti, u konačnici na vrijednost čistog vodika (Schouten et al., 2004).



Slika 3-2. Grafički prikaz Wobbe indeksa kao funkcija % vodika u suhom i vlažnom plinu ($WI=f(\%H_2)$) (Schouten et al., 2004)

Gustoća energije će se smanjiti nakon utiskivanja vodika pa da bi gradijent tlaka duž cjevovoda vjerojatno trebao biti veći kako bi se prenosila ista količina energije. S druge strane, smjesa može uzrokovati pad tlaka u cjevovodu različit od onog u slučaju prirodni plin budući da su svojstva različita. Kvalitetu plina koju određuju parametri Wobbe indeks i ogrjevna vrijednost, u određenim rasponima, ograničavaju koncentracije vodika koje se mogu ubrizgati u smjesi prirodnog plina. Konačno, fazna ovojnica smjese će odstupiti od onaj 'čistog' prirodnog plina i, prema tome, količina kondenzata na određenoj temperaturi i tlaku bit će različita.

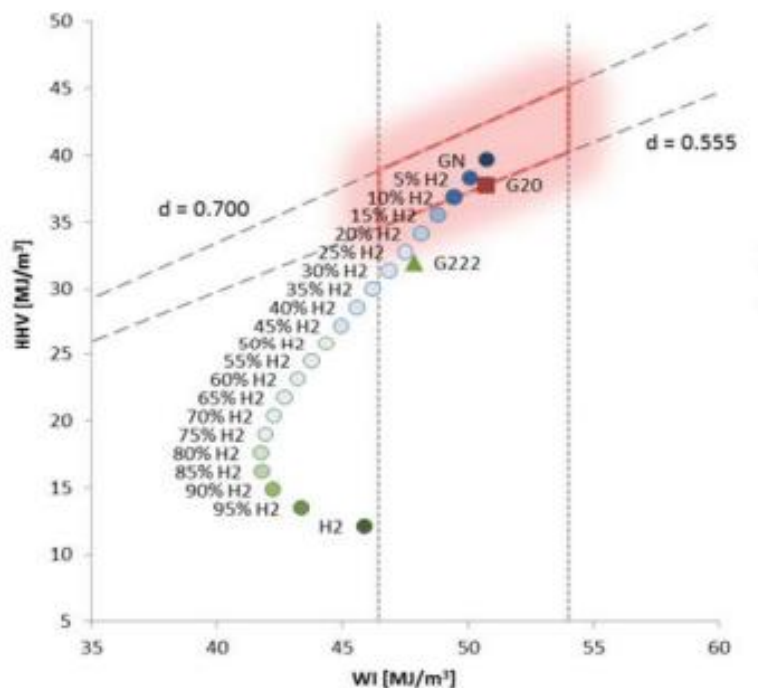
Tablica 3-2 prikazuje utjecaj 10% vodika u siromašnom plinu pri 40 bar, 6.9 °C, na parametre Wobbe indeks (WI), relativnu gustoću, koncentraciju dušika i emisiju CO₂. Drugi stupac prikazuje relativnu gustoću energije suhog plina. Budući da je cilj smanjiti emisije CO₂, zadnji stupac prikazuje količinu ugljičnog dioksida proizvedenog po MJ. Drugi red daje vrijednosti ako je molski udio vodika 0,1. Kako bi Wobbe indeks bio konstantan (nepromijenjen) količinu dušika treba smanjiti za oko 2,5%. Posljednji red daje vrijednosti za suhi plin pomiješan s vodikom ako se Wobbe indeks ne održava konstantnim smanjenjem količine dušika. Tablica pokazuje da u oba slučaja učinak nije zanemariv. Ubrizgavanje od 10 mol% vodika zahtijeva 9% veću brzinu za prijenos iste količine energije. Dakle, u ovom slučaju potrebno je povećati tlak u cjevovodu. S druge strane, mijenja se viskoznost i, što je još važnije, faktor kompresije koji također utječu na pad tlaka u cjevovodima (Schouten et al., 2004). O utjecaju vodika na ostala svojstva plina će se raspravljati u poglavlju 3.4.

Tablica 3-2. Utjecaj 10% vodika u suhom plinu pri 40 bar, 280 K (Schouten et al., 2004)

	WI (MJ/Nm ³)	Relativna gustoća	Koncentracija N ₂ (%)	Emisija CO ₂ (g/MJ)
Suhi plin	45,55	1,00	11,73	50,86
10% H₂ (WI = konstantan)	45,55	0,93	9,18	48,97
10% H₂	44,61	0,92	10,55	48,96

Na slici 3-3. prikazane su varijacije gornje ogrjevne vrijednosti i Wobbe indeksa smjese vodika i prirodnog plina. Ove vrijednosti su dobivene korištenjem Monte Carlo simulacija objavljenih u vodikovoj strategiji koju je razvio ENTSOG. Proračuni su

provedeni na uzorcima prirodnog plina i UPP-a, prikazuju dodavanje različitih koncentracija vodika od 2, 5, 10 i 20 % u smjesu. Utvrđeno je da se kvaliteta plina značajno mijenja tek kada je koncentracija vodika u smjesi bila 15-20%, dok dodavanje 2% ili 5% vodika u smjesu nije utjecalo na promjenu kvalitete plina (Krsnik i Pavlović, 2020).



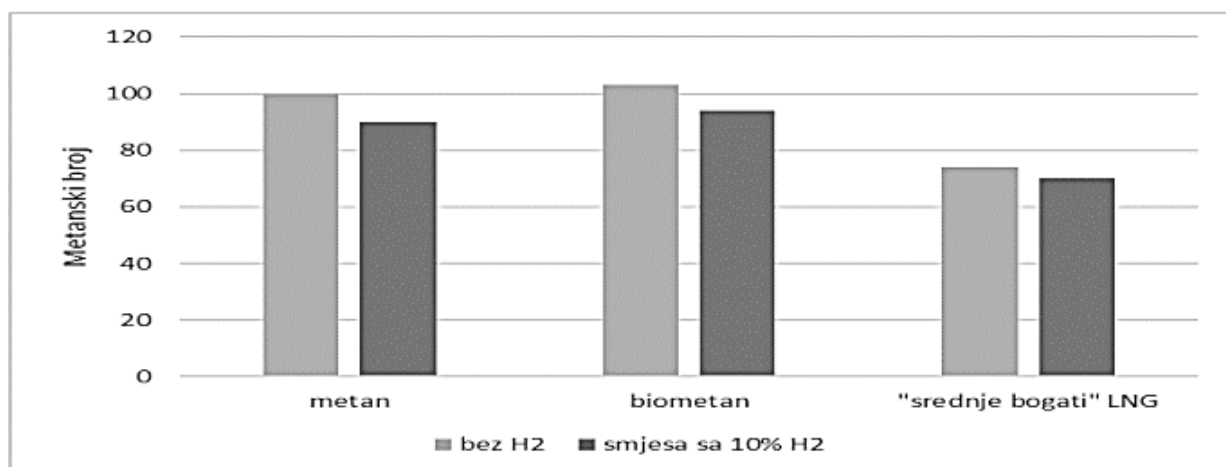
Slika 3-3. Utjecaj vodika na prirodni plin (Hg i WI) (Krsnik i Pavlović, 2020)

3.3. Metanski broj (MB)

Metanski broj (MB) je mjera kvalitete plina prema standardu otpornosti prema pojavi detonacije u plinskim motorima. Metan ima visoki stupanj otpornosti prema detonaciji, te njegov metanski broj iznosi 100, dok vodik ima izrazito nizak stupanj otpornosti prema detonaciji te je njegov metanski broj 0. Većina mješavina prirodnog plina ima MB veće od 70, a većina proizvođača motora navodi MB veće od 80. Ako je metanski broj prenizak, vjerojatnost detonacije je velika (Krsnik i Pavlović, 2020). Hrvatska ima propisan metanski broj minimalno 75.

Grafikon na slici 3-4 pokazuje da metanski brojevi za različite vrste plinova bez dodatka vodika pokazuju veću promjenu (od 100 do npr. 74) od učinka miješanja 10% vodika (smanjenje za ≤ 10). Međutim, ako je metanski broj prirodnog plina već nizak (npr.

bogat UPP između 60-70), dodavanje 10% vodika može rezultirati neprihvatljivo niskim brojem metana (Šarčević, 2020).



Slika 3-4. Grafički prikaz metanskog broja plinova u smjesi bez i sa vodikom (Krsnik i Pavlović, 2020)

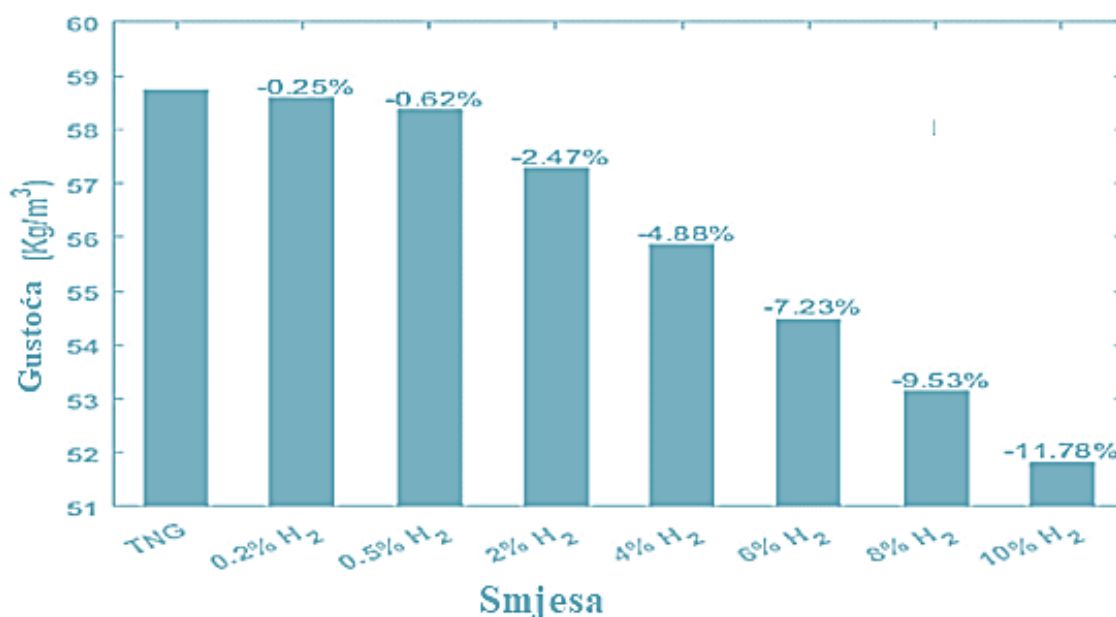
3.4. Utjecaj na svojstva smjese prirodnog plina

Prisutnost vodika utječe na druge parametre kvalitete plina kao i na parametre izgaranja. Ovisno o početnom sastavu prirodnog plina, miješanje 10% do 15% vodika rezultira smanjenjem relativne gustoće ispod 0,555, donje granice prema standardu EN 16726:2016. Prilikom izgaranja vodika, vodik je gotovo idealno gorivo u smislu smanjenja dima iz izgaranja. Zbog toga što ne sadrži sumpor i ugljik, tijekom izgaranja ne stvaraju se CO, CO₂, SO_x ili čađa. Brzina širenja plamena složen je parametar izgaranja koji se odnosi na sklonost povratnim reakcijama i stabilnost plamena. Za postizanje stabilnog plamena, važno je uskladiti omjer širenja plamena i izlazne brzine protoka plina. Informacije su ograničene, ali izračuni sugeriraju da vodik ima veći učinak na turbulentnu brzinu plamena. Dodavanje 10% vodika rezultira povećanjem brzine turbulentnog plamena za oko 10% (Krsnik i Pavlović, 2020).

Međutim, postoje daljnji čimbenici koji uzrokuju razlike u protoku prirodnog plina i vodika u cjevovodima. Najznačajniji su faktor stlačivosti (Z) i kinematička viskoznost (koja utječe na faktor trenja, f). Interakcija ovih čimbenika složena je i može ovisiti o apsolutnoj razini tlaka cjevovoda i geometrije cijevi. Pri ubrizgavanju do oko 50 vol.%, ponašanje je linearno. Veći tlakovi uzrokuju smanjenu isporuku energije prilikom transporta smjese vodika i prirodnog plina, ponajprije zbog manje stlačivosti vodika pri

višim tlakovima. Za ulaz od 80 bara, tipičan za visokotlačni transportni cjevovod, samo oko 64% energije može se isporučiti sa 100% vodika u usporedbi sa 100% metana, pod pretpostavkom za isti pad tlaka (Quarton i Samsatli, 2020).

Gustoće smjese prirodnog plina je ključno svojstvo u dizajnu i optimizaciji procesa opreme, materijalne bilance i transporta. Prirodni plin u nekim europskim zemljama prodaje se, uz mjerenje protoka mase, i na temelju mjerenje gustoće. Gustoća plina može se definirati kao masa plina podijeljena s volumenom pri specifičnim uvjetima, odnosno temperaturi i tlaku. Svaka komponenta u prirodnom plinu ima različit utjecaj na gustoću smjese zahvaljujući njihovoj molekularnoj masi. Lakša komponenta minimalizira gustoću smjesa prirodnog plina dok teška komponenta povećava gustoću smjese. Slika 3-5 prikazuje utjecaj koncentracije vodika na gustoću tipične smjese prirodnog plina pri stalnoj temperaturi i tlaku. Rezultati pokazuju da povećanjem količine vodika se smanjuje gustoća tipične mješavine prirodnog plina. Najniža smjesa bilježi gustoću pri 10% H₂ od 51,8146 kg/m³ sa 11,7766% odstupanje od tipične gustoće prirodnog plina. Dakle, prisutnost vodika u smjesi prirodnog plina, pri bilo kojoj koncentraciji, dovodi do smanjenja gustoće smjese (Ali Abd et al., 2021).



Slika 3-5. Utjecaj koncentracije vodika na gustoću smjese prirodnog plina (Ali Abd et al., 2021)

Viskoznost se može nazvati otporom tečenju. Viskoznost je važno svojstvo u procjeni gubitka tlaka na cjevovodu koji se povezuje sa tlakom, temperaturom i sastavom

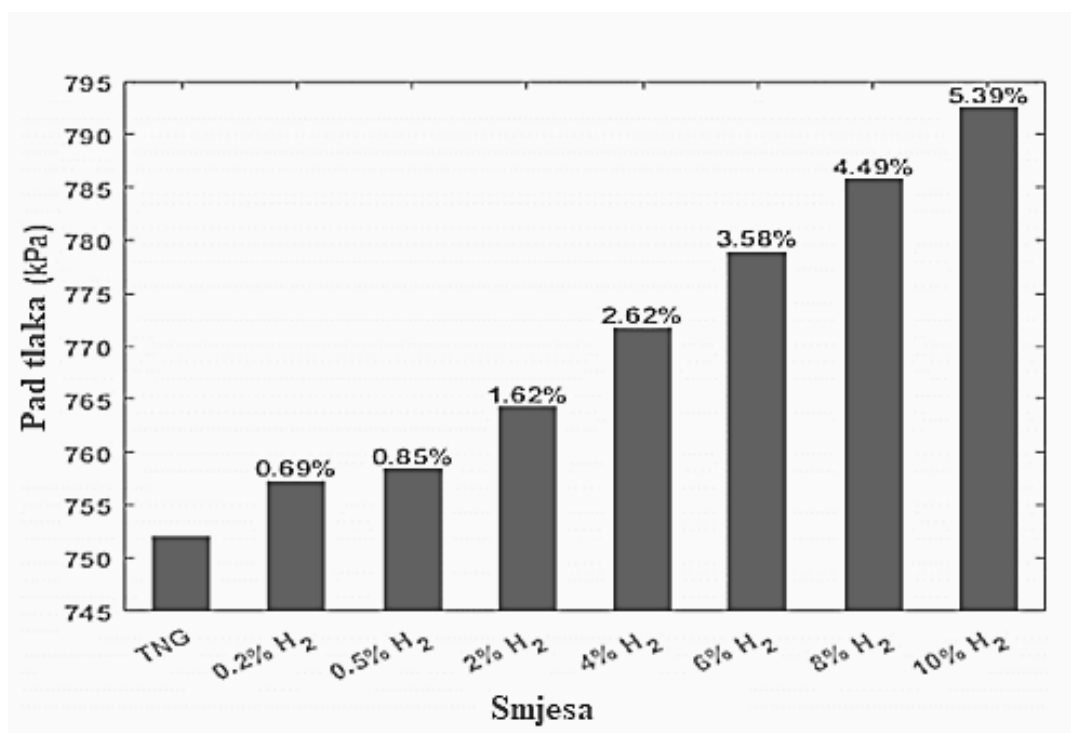
smjese. Viskoznost se mijenja s temperaturom i to na dva načina: viskoznost plina raste u točki kada se temperatura povisuje pri niskim i srednjim tlakovima, dok se viskoznost plina smanjuje kada se temperatura povisi pri visokim tlakovima do ponašanja kao viskoznosti tekućine. Slika 3-6 prikazuje utjecaj koncentracije vodika na viskoznost prirodnog plina pri stalnoj temperaturi i tlaku. Može se zaključiti da prisutnost vodika u mješavini prirodnog plina s koncentracijama manjim od 2% rezultira povećanjem viskoznosti, dok vodik s koncentracijama većim od 2% smanjuje viskoznost prirodnog plina. Visoka viskoznost dovodi do većih gubitaka tlaka, pa vodik s koncentracijom manjom od 2% negativno utječe na osiguravanje protoka prirodnog plina (Ali Abd et al., 2021).



Slika 3-6. Utjecaj koncentracije vodika na viskoznost smjese prirodnog plina (Ali Abd et al., 2021)

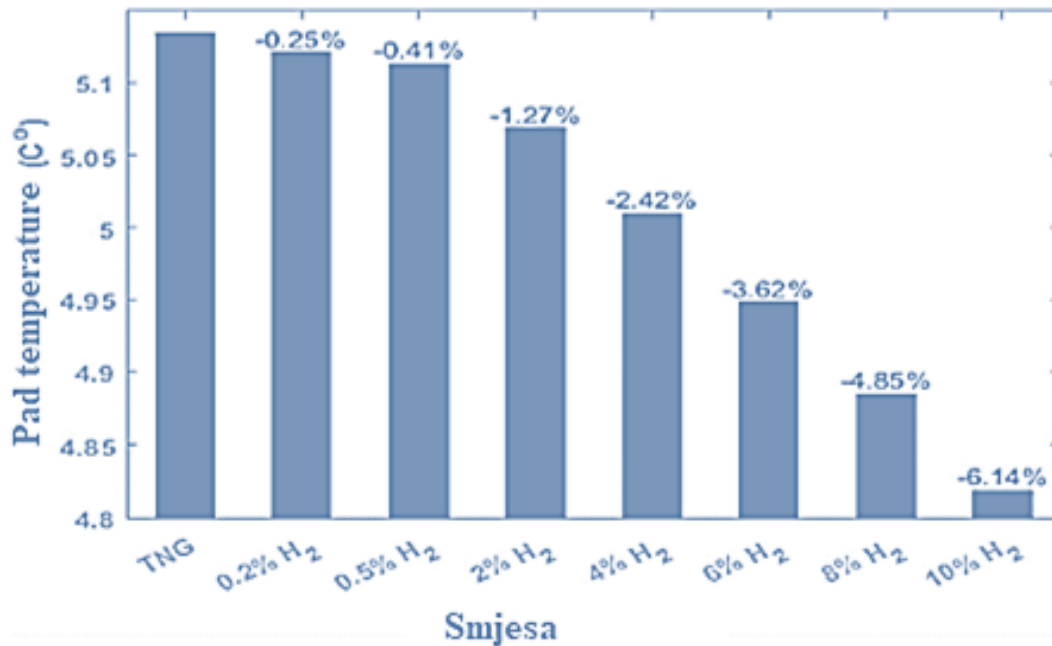
Transport smjese prirodnog plina može dovesti do ozbiljnih gubitaka tlaka koji se razlikuju ovisno o gustoći i viskoznost smjese. Kompresorske stanice se upotrebljavaju za nadoknađivanje gubitaka tlaka u cjevovodu i održavaju radni tlak da bi se zadovoljile specifikacije kupca. Poznato je da lakše komponente povećavaju gubitke tlaka više od težih komponenata. Ovo se može pripisati tome što lakše komponente povećavaju brzinu smjese u vodoravnom cjevovodu. Utjecaj gustoće može povećati brzinu smjese i povećati gubitke tlaka. Slika 3-7 prikazuje utjecaj koncentracije vodika na gubitke tlaka u vodoravnom cjevovodu prirodnog plina. Za vodoravni cjevovod pojam nadmorske visine

treba zanemariti i pad tlaka uključit će samo gubitak zbog trenja. Rezultati prikazuju da povećanje sadržaja vodika u smjesi prirodnog plina može dovesti do povećanja pada tlaka u cjevovodu. Graf prikazuje 5,39% odstupanje od smjese prirodnog plina uzrokovano 10% koncentracijom vodika i samo 0,69% odstupanje zabilježeno s 0,2% koncentracijom vodika (Ali Abd et al., 2021).



Slika 3-7. Utjecaj koncentracije vodika na gubitke tlaka u vodoravnom cjevovodu prirodnog plina (Ali Abd et al., 2021)

Toplina će se neizbježno prenijeti iz prirodnog plina u okolinu zbog temperaturne razlike između smjese prirodnog plina i okolnog tla. Koeficijent stijenke cjevovoda bitan je za pravilnu procjenu radnih uvjeta i odabir izolacijskih materijala. Veliki padovi tlaka u plinskim cjevovodima mogu stvarati hidrate što može stvoriti poteškoće s protokom. Slika 3-8. prikazuje utjecaj koncentracije vodika u prirodnom plinu na pad temperature u transportnom cjevovodu. Rezultati prikazuju da koncentracija vodika u smjesi prirodnog plina smanjuje temperaturnu promjenu u cjevovodu. Najniži pad temperature bilježi za 10% vodika od 4.8 °C uz odstupanje od 6.14% od temperature tipične smjese prirodnog plina (Ali Abd et al., 2021).



Slika 3-8. Utjecaj koncentracije vodika u prirodnom plinu na pad temperature preko prijenosnog cjevovoda (Ali Abd et al., 2021)

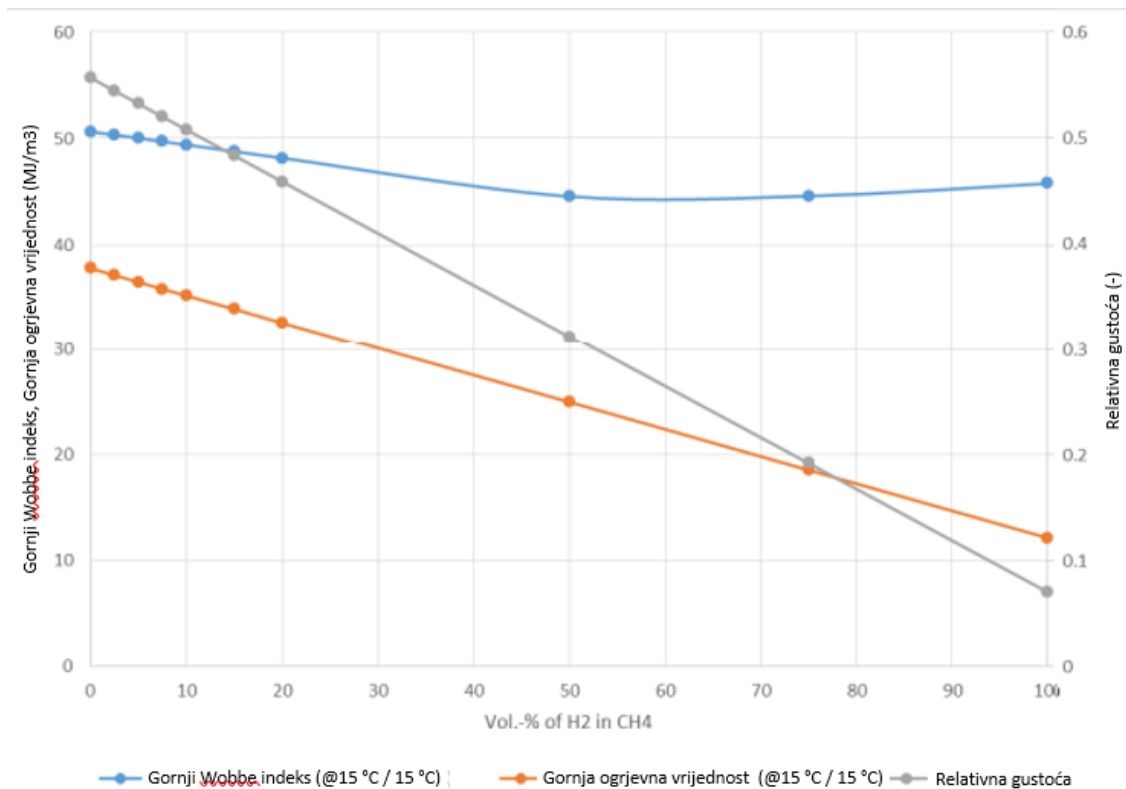
Tablica 3-3. Utjecaj koncentracije vodika na kritičnu temperaturu i tlak prirodnog plina (Ali Abd et al., 2021)

Koncentracija vodika	Kritični tlak (P_c , $\cdot 10^5 \text{ Pa}$)	Kritična temperatura (T_c , $^\circ \text{C}$)
TNG	56.0809	-71.700
0.2% H ₂	56.557	-71.752
0.5% H ₂	57.2779	-71.834
2% H ₂	60.989	-72.256
4% H ₂	66.234	-72.850
6% H ₂	71.856	-73.480
8% H ₂	77.897	-74,150
10% H ₂	84.409	-74.862

U cilju sprječavanja dvofaznog protoka, smjesa prirodnog plina koja se transportira u cjevovodu treba biti iznad kritične vrijednosti temperature i tlaka. Stoga, u nekim slučajevima, prirodni plin je komprimiran i zagrijavan/izoliran za održavanje radne temperature i tlaka u nadkritičnim uvjetima. Pogoduje se niskom kritičnom tlaku jer je potrebna manja kompresija prirodnog plina. Povećanje kritičnog tlaka može rezultirati

povećanjem tlaka u cjevovodu prirodnog plina i posljedično povećava kapitalni trošak. Tablica 3-3 prikazuje utjecaj koncentracije vodika na smjesu prirodnog plina kroz transportni cjevovod. Rezultati pokazuju da prisutnost vodika u prirodnoj smjesi plina povisuje kritični tlak. 10% vodika bilježi najveći kritični tlak od 84.409 bara s 50,5% odstupanje od kritičnog tlaka prirodnog plina. S druge strane, prisutnost vodika u prirodnom plinu smanjuje kritičnu temperaturu i 10% vodik ima najnižu kritičnu temperaturu od -74.288 °C u usporedbi s kritičnom temperaturom prirodnog plina od -71.70 °C. Prisutnost ne-ugljikovodika u smjesi prirodnog plina povećava šansu dvofaznog protoka kao posljedicu promjene temperature i tlaka u cjevovodu (Ali Abd et al., 2021).

Utjecaj koncentracije vodika na svojstva prirodnog plina ima ključnu ulogu u energetskom sustavu pri transportu prirodnog plina u cjevovodima. Utjecaj je različit, ovisno o parametru. Kao što se vidi na slici 3-9, utjecaj koncentracije vodika u smjesi prirodnog plina velik je za gustoću i ogrjevnu vrijednost, a mali za Wobbe indeks. Prisutnost vodika u smjesi prirodnog plina smanjuje njegovu gustoću, pri manjoj koncentraciji vodika od 2% povećava se viskoznost prirodnog plina, dok viskoznost pada kada je koncentracija vodika iznad 2%. Pored toga, gubitci tlaka na transportnom cjevovodu povećavaju se zbog prisutnosti vodika. Pad temperature u cjevovodu se smanjuje kako se povećava koncentracija vodika. Vodik povećava kritični tlak smjese prirodnog plina i smanjuje kritičnu temperaturu. Vodik se može koristiti za smanjenje prijenosa topline preko cjevovoda u slučaju visokotemperaturne razlike između smjese prirodnog plina i okoline.



Slika 3-9. Utjecaj vodika na svojstva u smjesi prirodnog plina i vodika (Macrogaz, 2017)

Izazovi pri primjeni vodika u smjesi prirodnog plina (IEA, 2019):

- Gustoća energije vodika je oko trećine gustoće prirodnog plina čime se smanjuje energetska sadržaj isporučenog plina; npr. koncentracija od 3% vodika u prirodnom plinu smanjila bi energiju koju plin prenosi u cjevovodu za oko 2%
- Krajnji korisnici bi morali koristiti veće količine plina kako bi se zadovoljile zadane energetske potrebe
- Industrijski sektori koji se oslanjaju i koriste ugljik koji je sadržan u prirodnom plinu (npr. za obradu metala) trebali bi koristiti veće količine plina.
- Vodik gori mnogo brže od metana. To povećava rizik od širenja plamena. Vodikov plamen nije jako svijetao kada gori, što stvara potrebu za novim detektorima plamena za visoke omjere miješanja.
- Promjenjivost u volumenu vodika umiješanog u prirodnom plinu imala bi negativan utjecaj na rad opreme dizajnirane za smještaj plinskih mješavina. To također može utjecati na proizvod.

4. TEHNIČKE BARIJERE PRI POVEĆANOJ KONCENTRACIJI VODIKA U SMJESI PRIRODNOG PLINA U TRANSPORTNOM SUSTAVU

U ovom poglavlju govorit će se o izazovima i preprekama uzrokovanim primjenom povećane koncentracije vodika u transportnom sustavu prirodnog plina. Spomenuta različita svojstva vodika utječu na iskoristivost opreme na plinskoj mreži i krajnju upotrebu. Svaki element infrastrukture prirodnog plina ima različit stupanj prihvatljivosti za koncentraciju vodika; međutim određeni element koji ima najmanji stupanj prihvatljivosti utječe na ukupnu dopuštenu koncentraciju vodika u transportnom sustavu prirodnog plina. Kada se koristi vodik u prirodnom plinu, potrebno je uzeti u obzir određena ograničenja materijala, kao što su korištenje postojećih kompresora i mjernih redukcijskih stanica, curenje cjevovoda i krhkost cjevovoda u prisutnosti vodika.

4.1. Utjecaj vodika na materijal cjevovoda

Miješanje vodika s prirodnim plinom u postojećim plinovodima omogućuje smanjenje značajnih kapitalnih troškova uključenih u razvoj nove infrastrukture. Na svijetu postoji gotovo 3 milijuna kilometara (km) transportnih cjevovoda prirodnog plina i gotovo 400 milijardi kubičnih metara podzemnog skladišnog kapaciteta. Kad bi se dio ove infrastrukture mogao iskoristiti za transport i korištenje vodika, to bi dalo veliki poticaj razvoju vodikovih tehnologija.

Fizikalno-kemijska svojstva smjese prirodnog plina i vodika zahtijevaju posebne sigurnosne mjere transportnog sustava (cjevovodni transport). Cjevovodi se mogu oštetiti zbog čimbenika poput korozije, loše kvalitete zavarenih šavova, propusnih ventila i ljudskih pogrešaka. Visokotlačni plinovodi izrađeni su od čeličnih cijevi male čvrstoće i sposobni su za transport plinskih mješavina s udjelom vodika do 10%. Vodik difundira u mikrostrukturu čelika, što rezultira povećanjem lokalnog mehaničkog naprezanja, što dovodi do smanjenja mehaničkih svojstava čelika.

Vodik ima negativan utjecaj na mehanička svojstva čelika time što rezultira propusnošću i krhkošću čeličnih komponenata. Krhkost uzrokuje površinske pukotine koje vode do širenja pukotina. Vodikova krhkost (engl. Hydrogen embrittlement) opisuje stanje uzrokovano djelovanjem vodika i njegovih spojeva u plinskom stanju. To je proces u kojem molekule vodika difundiraju u unutrašnjost materijala i nesavršenosti unutar mikrostruktura materijala koji se plastično deformira (čelični i željezni cjevovodi). Vodikova krhkost dovodi do smanjenja mehaničkih svojstava (tvrdoće, vlačne i tlačne

čvrstoće, žilavosti i dr.) i oštećenja (zamora, poroznosti, deformacije, loma) materijala, te povećava vjerojatnost širenja pukotine. Prilikom transporta vodika kroz cjevovode, čelična cijev ne bi trebala doživjeti krhkost vodika u normalnim radnim uvjetima, što je slučaj u čeličnim cijevima niske čvrstoće (API 5L A, B, X42 i X46) koje se koriste u plinskom sustavu SAD-a (Gondal, 2019).

Utvrđeno je da vodik uzrokuje značajan pad žilavosti loma. Što je veći tlak, to je veći pad. Promjena žilavosti loma, između ostalog, ovisi o tlaku vodika, temperaturi i naprezanju tečenja čelika. Vodikova krhkost stvara izazov za čelike visoke čvrstoće koji se obično koriste u sustavima prijenosa plina i, štoviše, veći tlakovi pogoršavaju učinke krhkosti. Zato se znaju koristiti mekši čelici koji su prikladni za vodik pri visokim tlakovima. Povećane fluktuacije tlaka u cjevovodu tijekom njegovog radnog vijeka također povećavaju rizik od vodikove krhkosti i zamora materijala. Stoga samo detaljan pregled cijevi, vrste i kvalitete materijala od kojih su izrađene, kao i analiza radnih uvjeta na individualne razine, može dati konačan odgovor na ovo potencijalno pitanje (Witkowski et al., 2018).

Niskopropusni materijali mogu se koristiti kao barijere za propuštanje vodika. Kad se nanose na nehrđajući čelik može se smanjiti brzina propuštanja vodika. Količina izgubljenog vodika zbog propuštanja uvelike ovisi o vrsti korištenog cjevovoda. Za distribucijske cjevovode koriste se većinom polietilenske cijevi. U tipičnoj polimernoj cijevi u sustavu za distribuciju plina, vodik je oko 4 do 5 puta propusniji od metana. Propuštanja u čeličnim cjevovodnim sustavima najčešće se javljaju u navojima cijevi i spojevima i otprilike su 3 puta propusnija za vodik od prirodnog plina. Za koncentraciju vodika od 20% u dijelu polietilenskog cjevovoda od 670 kilometara u Sjedinjenim Državama, gubitak plina je oko 13 milijuna kubičnih metara godišnje, od čega je 60% vodik, a 40% prirodni plin. Stoga je difuzija vodika kroz polietilenske cijevi pet puta veća od prirodnog plina, ali je još uvijek zanemariva jer se godišnje ispusti 0,0005 – 0,001% ukupnog volumena transportiranog vodika (Šarčević, 2020).

Prema tome, prije utiskivanje vodika potrebno je provjeriti čvrstoću, žilavost, tvrdoću, stopu rasta širenja pukotine i radne uvjete. Također je potrebno utvrditi ima li cjevovod oštećenja poput korozije, curenja ili oštećenja od zavarivanja. U svakom slučaju, potrebno je procijeniti stanje cjevovoda od slučaja do slučaja prije određivanja najveće dopuštene koncentracije radnog tlaka u slučaju čistog vodika. Neki dijelovi mreže prirodnog plina zahtijevat će neku vrstu ublažavanja, kao što je dodavanje kisika,

nanošenje unutarnjih premaza ili zamjena novim materijalima koji su prikladniji da izdrže veći sadržaj vodika u prirodnom plinu (Gondal, 2019).

Važan element koji omogućuje procjenu rizika povezanog s prijevozom opasnih plinova je procjena njihovog nekontroliranog istjecanja. Mnogo veća vjerojatnost je da će vodik iscuriti kroz spojeve i pukotine na stijenke posuda i cijevi nego bilo koji drugi plin, ali u slučaju istjecanja vodik će se brže raspršiti u okoliš, stvarajući zapaljivu smjesu samo u blizini. Toplinska vodljivost vodika je sedam puta veća od zraka, a kroz čvrste stijenke difundira pet puta brže od zraka. Potencijalni rizik povezan je s paljenje plina zato što može prouzročiti požar mlaza, što predstavlja opasnost za ljude i okolicu zbog izravnog udara plamena i toplinskog zračenja požara (Witkowski et al., 2018).

Uređaji za otkrivanje eksplozije dizajnirani za prirodni plin možda neće biti točni za smjese prirodnog plina i vodika. Većina uređaja za mjerenje donje granice eksplozivne smjese plinova su konfigurirani za metan. Alarmi se aktiviraju za dostizanje 10% ili 20% donje granice eksplozije, tj. 0,44% ili 0,88% metana u zraku. Donja eksplozija granica lagano opada (4,36%) s smjesom od 10% vodika. Proizvođači trebaju prilagoditi i kalibrirati opreme i uređaje zato što dodavanje vodika prirodnom plinu utječe na njihovu točnost. FID uređaji (detekcija ionizacije plamenom - na temelju vodikova plamena) i senzori toplinske vodljivosti su dizajnirani za specifično otkrivanje ugljikovodika. Dakle, spomenuti uređaji će moći raditi pri niskoj koncentraciji vodika. Posebna pažnja mora se posvetiti uređajima za otkrivanje jer neki nisu osjetljivi na vodik. Kao rezultat, oni vide samo razrjeđivački učinak dodavanja vodika prirodnom plinu i stoga će dati netočan odgovor. Za veće koncentracije vodika od 10 vol% preporučuje se modifikacija ili zamjena mjernih sustava koji nisu u mogućnosti otkriti vodik, kao što su FID i DIAL (Altfeld i Pinchbeck, 2013).

4.2. Kompresori

Kompresori su jedno od glavnih ograničenja za utiskivanje vodika u plinsku mrežu. Najvažniji izazovi su izbor i razvoj pouzdane, isplative i energetske učinkovite tehnologije kompresije za visoke koncentracije vodika i za minimalni protok mase. Dodavanjem vodika prirodnom plinu smanjuje se preneseni ukupni protok mase i izlazna snaga kompresora značajno. Kompresorske stanice se koriste na visokotlačnim transportnim mrežama za održavanje protoka plina, njihova uloga je povećanje i održavanje konstantnog tlaka u cjevovodu (Quarton i Samsatli, 2020).

Pri zadanom ulaznom tlaku pad tlaka duž cjevovoda ovisi o brzini protoka, temperaturi okoline, sloju toplinske izolacije i geometrijskim karakteristikama cjevovoda, poput promjera širine i promjena visine. Pad tlaka i promjene temperature duž cjevovoda smanjit će plinu gustoću i povećavaju brzinu, što zauzvrat povećava pad tlaka i posljedično stvara uvjete gušenja na određenoj udaljenosti. Svaka optimizacija mora uzeti u obzir utjecaj temperature okoline zbog važnosti izmjene topline između plina u cijevi i okoline duž cjevovoda. Za transport prirodnog plina gubici topline se mogu minimizirati, ukoliko se cjevovod izolira (npr. ukopani cjevovod). Ukopani cjevovod smanjit će pad tlaka i gubitke energije u sustavu, no povećavaju se troškovi ulaganja i održavanja cjevovoda (Witkowski et al., 2018).

U plinskoj mreži koriste se dvije kompresorske tehnologije, klipna i centrifugalna. Radni plin koji se koristi u klipnom kompresoru nema utjecaja na njegove performanse. Međutim, upotreba vodika u centrifugalnim kompresorima zahtijeva tri puta veći volumen kompresije od prirodnog plina. Također, da bi se postigao isti pritisak potrebna je velika brzina od 1,74 puta, ali je ograničena otpornošću materijala (Šarčević, 2020).

Za kompresiju plina, klipni kompresori se obično koriste pri zapreminskim protocima manjim od $0,472 \text{ m}^3/\text{s}$. Na većim brzinama protoka, preporučuju se centrifugalni kompresori. Nedostatak je centrifugalnih kompresora da stvaraju više radnih problema od klipnih kompresora zbog nisko molekularnih težina miješanog plina s visokom koncentracijom vodika, potrebni su veći opsezi, što pak zahtijeva različite materijale. U cilju postizanja visokih tlakova vodika kompresori zahtijevaju više stupnjeva koji rade na velikim brzinama vrtnje, kao i posebne brtve i više mehaničke tolerancije. Centrifugalni kompresori dizajnirani za rad s vodikom su u prototipnoj fazi razvoja. Ovisno o brzini masenog protoka za vodik, predlažu se razne vrste centrifugalnih kompresora, uključujući konvencionalni višestepeni centrifugalni kompresori za niži protok, kao i struktura temeljena na konceptu naprednih centrifugalnih stupnjeva - osmostupanjski integrirani centrifugalni kompresor za veću brzinu protoka. Kompresori s integriranim prijenosnikom mogu se optimizirati za svaku fazu zahvaljujući nižem volumenu i većim vrijednostima tlaka u svakoj sljedećoj fazi. Moguće je odabrati različite brzine na svakom zupčaniku i stupnju. Razmak između kompresora za vodik duž cjevovoda određivali bi se operativni i ekonomski čimbenici (Witkowski et al., 2018).

Povećanje tlaka koje centrifugalni kompresor može postići ovisi o gustoći plinske smjese. Kako se koncentracija vodika povećava, gustoća smjese prirodnog plina opada zbog smanjene gustoće vodika, što rezultira smanjenjem omjera maksimalnog tlaka

kompresora. Stoga su veće brzine protoka potrebne za zadovoljavanje zahtjeva potrošača. Primjerice, mješavine s udjelom vodika do 5% često zahtijevaju prilagodbu upravljačke jedinice plinske turbine, dok veće koncentracije vodika zahtijevaju strukturne promjene. Postojeće kompresore će možda trebati modificirati ili zamijeniti za smjese koje sadrže više od 10% vodika. Izbor i dizajn učinkovitije tehnologije kompresije ovisi o razini koncentracije vodika koja određuje ukupni protok mase smjese plina koja ulazi u postupak (Gondal, 2019).

4.3. Uređaji za miješanje prirodnog plina i vodika u cjevovodu

Miješanje vodika u plinovodu prirodnog plina zahtijeva razmatranje mnogih čimbenika, kao što su tržište, gospodarstvo, tehnologija i projektiranje mreže cjevovoda. Kada se vodik dodaje u cjevovod prirodnog plina, postoje dva glavna ograničavajuća čimbenika omjeru miješanja vodika sa prirodnim plinom: transportni cjevovod i tolerancija krajnje upotrebe. Osim toga, brzina protoka plina, brzina ubrizgavanja vodika i uređaj za miješanje glavni su čimbenici koji određuju performanse miješanja velikih razmjera i transport na velike udaljenosti pomiješanog vodika i prirodnog plina. Gubitak tlaka raste s povećanjem broja uređaja za miješanje, dok koeficijent varijacije (učinak miješanja) postupno opada. Postoji optimalan broj uređaja za miješanje za dobar učinak miješanja uz relativno manji gubitak tlaka.

Na primjer. u slučaju sporog laminarnog toka, u početku će slojevita smjesa vodika i prirodnog plina biti jednolična. No, nakon određenog dometa, može doći do raslojavanja smjese vodika i prirodnog plina što zahtijeva upotrebu uređaja za miješanje. Smjesa vodika i prirodnog plina je homogeniziran u uređaju krajnjeg korisnika, kao izravno izgaranje goriva. Iako kontejner je prikladniji za motore s unutarnjim izgaranjem s relativno malim skladištem korištenja, nije prikladan za opskrbu prirodnim plinom s mnogo većim korištenjem. Iz tog razloga, odabire se primjena statičkih miješalica što uvelike poboljšava i sigurnost. Korištenje statičke miješalice poboljšava ujednačenost miješanja plina u stvarnom vremenu i učinak izgaranja. Nadalje, osigurava sigurnost velikih razmjera miješanog vodika i prirodnog transporta plina i pruža čvrste temelje za održivi razvoj tehnologije čiste energije.

PREMIX, programa CHEMKIN temeljen na GRI-Mech 3.0 mehanizmu je uobičajena metoda numeričke simulacije za proučavanje karakteristika laminarnog prethodno miješanog izgaranja miješanog prirodnog plina s vodikom. Raspon miješanja omjera vodika kako bi se to osiguralo smjesa ima niži Wobbeov indeks. Kada se miješa 20

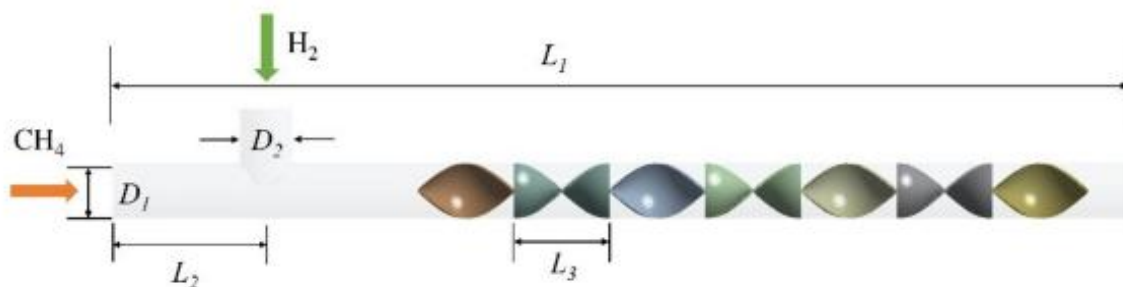
% koncentracije vodika sa prirodnim plinom u cjevovod, toplinski gubitak za krajnje korisnike je samo 4,7%, a upravljanje plinskom mrežom u ovom trenutku nije komplicirano. Broj jedinica za miješanje, kut torzije jedinica za miješanje i udaljenost jedinica za miješanje važni su strukturni parametri spirarnih statičkih mješalica.

Danas se koriste modeli koji mogu simulirati performanse miješanja plina i tekućine spirarne statičke mješalice uključujući disperziju plinske faze i raspodjelu veličine mjehurića. Postoji mnogo parametara za procjenu karakteristika miješanja statičkih mješalica, uključujući turbulentnu kinetičku energiju, posmičnu silu i koeficijent varijacije. Kako bi se dodatno poboljšala statičnost mješalice, neki znanstvenici su proveli daljnja istraživanja strukturnih parametara i konfiguracija. U usporedbi s jednostavnom procjenom koeficijenta varijacije, metoda izračuna i parametri se lako mogu proširiti na bilo koju kombinaciju elemenata za miješanje, što pomaže u određivanju najbolje kombinacije geometrijskih rasporeda i fizičkih varijabli (Kong et al., 2021).

U nastavku rada prikazat će se primjer znanstvenog istraživanja ponašanja pri miješanju vodika s prirodnim plinom u transportu plinske mreže. Korišten je trodimenzionalni model za simulaciju miješanja prirodnog plina i vodika u spirarnoj statičkoj mješalici. Model je potvrđen eksperimentalnim rezultatima. Istraženi su učinci broja jedinica za miješanje, kut torzije jedinica za miješanje, udaljenost jedinica za miješanje na učinak miješanja (koeficijent varijacije) i gubitak tlaka (Kong et al., 2021).

Pod odgovarajućim uvjetima i relativno niskim koncentracijama vodika (5-15%), ova shema je izvediva i može zahtijevati manje promjene u radu i održavanju cjevovodne mreže. Rezultati istraživanja pokazuju da je optimalan broj jedinica za miješanje tri. Raspored torzijskog kuta jedinice za miješanje ima veći utjecaj na koeficijent varijacije. Kada je kut torzije $q = 120$, koeficijent varijacije ima minimalnu vrijednost od 0,66%, a kada je kut torzije $q = 60$, koeficijent varijacije ima maksimalnu vrijednost od 8,54%. Udaljenost od jedinica za miješanje ima mali utjecaj na gubitak tlaka miješanog plina, ali ima veći utjecaj na koeficijent varijacije. Uzastopni raspored jedinica za miješanje se pokazalo kao najbolje rješenje. Povećanje udaljenosti od jedinica za miješanje nije učinkovito za učinak miješanja plina. Posljednje, ali ne manje važno, mješalica plina je optimizirana za poboljšanje performansi miješanja. Među glavnim komponentama prirodnog plina, najveći volumni udio metana iznosi 91,5%. Za potrebe ovog rada, prirodni plin se može pojednostavniti kao čisti metan. Smjesa prirodnog plina s vodikom može se smatrati mješavinom metana i vodika.

Unutarnje jedinice za miješanje spiralne statičke miješalice postavljene su okomito i raspoređene na 90. Duljina jedne jedinice za miješanje L_3 je 94 mm, promjer D_1 ($D_1 = D_2$) je 50 mm, a debljina je 2 mm. Slika 4-1. prikazuje primjer strukture statičke miješalice od 7 jedinica. Statička miješalice ima duljinu L_1 koja je jednaka 1 m, unutarnji promjer 50 mm, a debljina stijenke 1 mm. Dva ulaza su: ulaz za metan i ulaz za vodik, a izlaz je stanje izlaznog tlaka. Horizontalna udaljenost između ulaza vodika i ulaza metana L_2 je 200 mm, a udaljenost od jedinica za miješanje je 100 mm (Kong et al., 2021).



Slika 4-1. Struktura statičke miješalice od 7 jedinica (Kong et al., 2021)

Autori su za provjeru modela pouzdanosti rezultata spiralne statičke miješalice odabrali izvor helija i zrak. Helij (volumenski udio je 20%) i zrak (volumni udio je 80%) teku u spiralnoj statičkoj miješalici, a zatim se podaci bilježe mjeračem protoka i manometrom i konačni miješani plin se ispušta u atmosferu. SY-9321 mjerač mase protoka je odabran kao mjerač protoka u eksperimentalnom uređaju, a instrument točnost mjerenja je 1,5% F.S. LCD digitalni manometar je HG-808XB visoke preciznosti manometar, s preciznošću mjerenja od 1% F.S. Zavojna statička miješalice koristi statičku miješalicu SK-68650 s unutarnjim promjerom od 50 mm i maksimalnim tlakom od 1 MPa.

Kroz gore spomenuto eksperimentalno istraživanje, pouzdanost brojčanih simulacijskih i eksperimentalnih rezultata verificirani su za model spiralne statičke miješalice. Kao broj jedinica za miješanje, važan je torzijski kut jedinica za miješanje i udaljenost jedinica za miješanje za određivanje performansi spiralne statičke miješalice. Provedeno je parametarsko istraživanje za učinke gubitka tlaka i promjene koeficijenta varijacije prirodnog plina pomiješanog s vodikom (Kong et al., 2021).

Kako se broj jedinica miješanja povećava, gubitak tlaka spiralne statičke miješalice postupno raste, dok se koeficijent varijacije nastavlja smanjivati. Kada je broj jedinica za miješanje dva, vrijednost koeficijent varijacije je 2,13%. Kada je broj miješanja jedinice tri, vrijednost koeficijent varijacije je 1,45%. S obzirom na cijenu uređaja, tri jedinice su

više primjerene. Koeficijent varijacije s tri jedinice za miješanje je 1,45%, a gubitak tlaka iznosi 52,8 Pa. S povećanjem broja jedinica za miješanje, raspodjela koncentracije komponenti metana postaje ujednačenija. Torzijski kut q rasporeda jedinice za miješanje raste, gubitak tlaka spiralne statičke miješalice opada s kutom torzije. Kako bi se istražile karakteristike miješanja plina, postavljeni su različiti uvjeti udaljenosti od jedinice za miješanje. Prema različitim udaljenostima jedinica za miješanje, uspostavljeno je četiri 3D modela s različitim udaljenostima. Gubitak tlaka i koeficijent varijacije četiriju rješenja s udaljenostima jedinica za miješanje. Gubitak tlaka za četiri programa ima male promjene. Raspored jedinica za miješanje utječe na tok miješanja pri čemu pri najmanjoj vrijednosti koeficijenta varijacije dolazi do manjih fluktacija (Kong et al., 2021).

Na temelju znanstvenog članka autora Kong, et al., 2021, optimalan broj jedinica za miješanje je tri, što odgovara tlaku gubitak od 52,8 Pa i koeficijent varijacije od 1,45%. Kako torzijski kut q (60, 90, 120, 150 i 180) raste, koeficijent varijacija se prvo smanjuje, a zatim povećava, dok se gubitak tlaka stalno smanjuje. Kada je $q=120$, koeficijent varijacije ima minimalnu vrijednost od 0,66% i gubitak tlaka postaje 52,26 Pa. Usporedbom ova tri rasporeda utvrđuje se da je udaljenost jedinica za miješanje ima mali učinak na gubitak tlaka spiralne statičke miješalice, ali ima veći učinak na koeficijent varijacije (Kong et al., 2021).

4.4. Kromatografi

Ključni element sigurnog rada modernog distribucijskog sustava plina je otkrivanje plina. Važno je da detektori plina ostaju dovoljno osjetljivi na prisutnost mješavina vodika i prirodnog plina, i da ne dovode do lažnih očitavanja. Kao što je već spomenuto, dodavanje vodika prirodnom plinu izmijenit će karakteristike goriva i, stoga se mora uzeti u obzir njegov utjecaj na otkrivanje plina. U poglavlju 4-1. spomenuti su detektori za eksplozije, koji također moraju biti modificirani za smjesu vodika i prirodnog plina, isti je slučaj i kod kromatografa. Stoga, budući da većina danas instaliranih plinskih kromatografa nema sposobnost detekcije vodika u plinskim smjesama, sigurno je da će te uređaje trebati prilagoditi ili zamijeniti (Hall et al., 2021).

Plinski kromatoraf (GC) je analitički instrument koji mjeri sastav različitih komponenti u uzorku. Analiza provedena plinskim kromatografom naziva se plinska kromatografija (Shimadzu, 2021). Trenutna generacija procesa plinskih kromatografa (PGC) koriste helij kao plin-nosač, te nisu u mogućnosti detektirati vodik zbog relativne

blizine njihovih toplinskih vodljivosti (helij = 151 W / mK; vodik = 180 W/mK.). Jedna mogućnost je modificiranje ugradnjom dodatne opreme odvajajući stupac argona kao plina nosača detekcijom vodika ili uporabom novih procesnih plinskih kromatografa licenciranih za mjerenje vodika. Druga mogućnost bi bila uporaba kromatografa s dvije pojedinačne odvojne kolone i dvije vrste plina-nosača. Neki proizvođači već su razvili nove spremnike za plinske kromatografe za koncentraciju vodika do 10% (Altfeld i Pinchbeck, 2013).

4.5. Plinomjeri

Plinomjeri stavljeni na tržište i koji su stavljeni u upotrebu nakon formalne i pravne procjene usklađenosti mogu se koristiti za mješavine prirodnog plina sa sadržajem vodika do 59%. Ako nakon dodavanja vodika postoje promjene mjeriteljskih karakteristika plinomjera, to će utjecati na nastanak UAG (neutvrđene količine plina).

Plinomjeri koji se danas koriste mogu s velikom točnošću mjeriti protok mješavina koje sadrže do 10% vodika. Konkretno, membranski, rotacijski i turbinski plinomjeri neovisni su o sadržaju vodika, dok Coriolis, termički i ultrazvučni plinomjeri ovise o sadržaju istog. Dugoročno rad plinomjera bit će osiguran bez ugrožavanja njihovih mjeriteljskih svojstava i sigurnosti rada (Jaworski et al., 2020).

Na plinomjere koji rade u distribucijskoj mreži utječu mnogi čimbenici poput mjesto ugradnje (unutarnje, vanjsko), upotreba i prosječna godišnja potrošnja plina. Kritični dio membranskog plinomjera je njegova membrana. Uvjeti: temperatura okoline i životni vijek brojila, mogu znatno utjecati na točnost mjerenja. Temperatura okoline može uzrokovati trajne ili privremene promjene u linearnoj membrani dimenzije, što opet utječe na ciklički volumen plinomjera (volumen mjerne komore) i na taj način pridonosi pogrešci u indikaciji. Ostali čimbenici koji utječu na geometriju dijafragme mogu biti npr. pare nekih ugljikovodika, uključujući toluen ili izooktan. Ti spojevi uzrokuju smanjenje dijafragme, pa će plinomjer smanjiti svoj ciklički volumen i precijenit će indikacije (pozitivne pogreške). Temperatura isto može oštetiti dijafragmu perforacijom, što se vidi spuštenim indikacijama brojila, posebno pri malim brzinama protoka. Operativni uvjeti također mogu dovesti do promjene mehaničkog otpora kinematičkog sustava plinomjera. Kao rezultat trošenja unutarnjih dijelova, mogu se pojaviti i unutarnja propuštanja. Svi ovi faktori mogu uzrokovati prekoračenje dopuštenih pogrešaka tijekom uporabe i stvoriti neutvrđene količine plina (UAG). Vrijednosti UAG podrazumijevaju se kao razlika između izmjerene količine plina na ulazu i na izlazu iz plinske mreže (količina isporučena krajnjim korisnicima). Ključni dijelovi UAG uključuju mjerenje plina, računovodstvo (ciklusi

naplate, akumulacija mreže, punjenje i pražnjenje mreže i vlastita potrošnja rukovatelja), emisije plina (Jaworski et al., 2020).

Plinomjeri obično mjere zapreminu potrošenog plina, bez mjere kalorijske vrijednosti, ali s miješanjem vodika i prirodnog plina isporučena energija po jedinici volumena pada prema količini prisutnog vodika. Dakle, samo mjerenje potrošene količine nije dovoljno za određivanje energije potrošnja. Ti se problemi već javljaju s povećanom razinom ubrizgavanja biometana u plinske mreže, koje također obično imaju nižu razinu kalorijske vrijednosti od prirodnog plina. Metode se istražuju za praćenje energije isporučene potrošačima s plinom različite energije sadržaja, uključujući opsežno mjerenje kalorijske vrijednosti plina u cijeloj plinskoj mreži. Membranski mjerači plina podliježu ocjenjivanju sukladnosti prije stavljanja na tržište i stavljanja u uporabu. Među mnogim tehničkim zahtjevima za membranske mjerače plina vrlo je važno osigurati potrebnu trajnost (Quarton i Samsatli, 2020).

Metodologija ispitivanja trajnosti u skladu s EN 1359: 1998 sastoji se od prolaska prirodnog plina kroz plinomjer jednake količine volumena koje će proći tijekom 5000 sati pri svom najvećem protoku (max. kapacitet protoka plinomjera). Ispitivanje se provodi pomoću prirodnog plina distribuiranog u plinskoj mreži pri tlaku koji ne prelazi maksimalni radni tlak plinomjera. Tijekom testa, pogreške indikacija i gubitak tlaka plina provjeravaju se nakon 250 sati, 2000 sati, 3500 sati, i 5000 sati. Prema EN 1359, pogreška indikacije vrijednost pokazuje razliku između zapremine koju pokazuje mjerač i zapremine koja je zapravo prošla kroz mjerač, u tom vremenu (Jaworski et al., 2020).

Druga metoda ispitivanja trajnosti nedavno je predstavljena zajedno s ažuriranjem EN-a 1359: 2017 i temelji se na promjenama cikličnog toka. Za metodu ispitivanja trajnosti prema EN 1359: 2017, radni plin je zrak. Tijekom testa, plinomjeri bi trebali biti mjeriteljski provjereni nakon 25 000, 150 000, 300 000 i 450 000 operativnih ciklusa za određivanje pogreške indikacija i gubitka tlaka pomoću iste mjerne opreme na koje su utvrđene početne pogreške. Kriteriji za ocjenu rezultata ispitivanja isti su kao u EN 1359: 1998. Proizvođači također mogu dokazati trajnost plinomjera provodeći ispitivanja u skladu s tim s OIML preporukama R 137-1 i 2: 2012. Metoda se sastoji od prolaska volumena plina ili zraka, kroz plinomjer, s brzinom protoka između 0,8. Ispitivanje se izvodi pomoću plina pod tlakom koji je manji od maksimalnog radnog tlaka plinomjera. Pogreške indikacija provjeravaju se na početku i na kraju ispitivanja trajnosti plinomjera (Jaworski et al., 2020).

4.6. Trošila

Trošila (uređaji za krajnju uporabu) su također pod utjecajem ubrizgavanja vodika, prvenstveno smanjenim unosom topline, mjerenim Wobbe indeksom i brzinom plamena. Promjene svojstava sagorijevanja prirodnog plina nakon dodavanja vodika mogu utjecati na performanse krajnje upotrebe. Kontrolnim metodama u sustavu upravljanja mrežom određuje se količina vodika koja ispunjava zahtjeve ovisno o prirodnog plina. Maksimalni udio vodika u prirodnom plinu koji održava rad uređaja ovisi o sastavu prirodnog plina kojem se dodaje vodik (Gondal, 2019).

Što je veći Wobbe indeks plina, veća je ogrjevnja vrijednost plina. Stoga je i mjera zamjenjivosti plinova najbitniji parametar za krajnju upotrebu kućanstva. Dok je stabilni plamen preduvjet sigurnog rada, jer gubitak stabilnosti plamena može dovesti do nekontroliranja eksplozivne smjese i/ili suvišne emisije CO u prostor. Slično tome, nedovoljna opskrba kisikom za određeno gorivo može dovesti do prekomjerne emisije CO. Dakle, kritični sigurnosni aspekti su problemi stabilnosti plamena, povratni udar i podizanje plamena te nepotpuno izgaranje, posebno CO emisija i stvaranje čađe (De Vries et al., 2017).

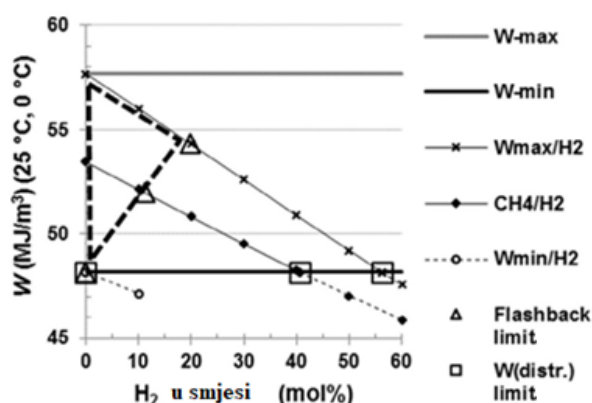
U stambenom sektoru plinski uređaji nisu previše osjetljivi, zahtjevi za ove uređaje nisu kao u drugim sektorima. Istraživački projekti u Europi pokazuju da mnogi kućanski uređaji mogu sigurno raditi sa smjesom vodika i prirodnog plina. Unatoč preliminarnim razmatranjima, trenutne i temeljno opravdane koncentracije vodika za kućanske uređaje trenutno nisu dostupne. Sastav prirodnog plin kojem se dodaje vodik sam po sebi nije stalan. Svaka zemlja i čak i lokalne regije u zemlji imaju razlike u sastavu plina koji će ublažiti ili pogoršati učinke dodavanja vodika u prirodnom plinu za trošila za krajnju upotrebu (De Vries et al., 2017).

Poznato je da maksimalni udio vodika utisnut u cjevovod prirodnog plina može biti između 2% i 10%, ovisno o krajnim elementima prisutnim u mreži, iako je prije utiskivanja potrebna analiza od slučaja do slučaja, koja uključuje procjena plinske infrastrukture, mjerne opreme i opreme krajnje namjene. Bitno je odrediti koliko se vodika može miješati u prirodnom plinu u postojećim kućanskim uređajima bez dodatnog rizika od povratka plamena i bez potrebe za prilagodbom uređaja (De Vries et al., 2017).

Plin s najnižim Wobbeovim indeksom, ne dopušta primjesu vodika. U ostale plinove može se umiješati 11,2 mol% za čisti metan i 19,7 mol% može se umiješati u W_{max} prije nego što se postigne granična brzina gorenja: dakle, to su frakcije vodika koje

se mogu pomiješati s tim plinovima bez povećanog rizika od flashbaca. Dakle, koncentracija vodika koja se može umiješati u prirodni plin uz održavanje performansi i zahtjeva za toplinskim unosom ovisi o sastavu prirodnog plina kojem se dodaje vodik.

Na slici 4-2. grafički je prikazana granična koncentracija vodika. Tri kvadrata označena s "WI (distr.) granice" predstavljaju granice primjesa postavljene minimalnom distribucijom $WI_{min} = 48,17 \text{ MJ/m}^3$. Tri trokuta označena s "Flashback limits" predstavljaju granice primjesa za povratni plin. Npr. zamjena 100% CH_4 sa 100% H_2 smanjit će WI za 1,1. WI ne smanjuje se jednostavno linearno s povećanjem udjela vodika. Nakon miješanja ograničenih količina vodika, Wobbe indeks gorivo se znatno brže smanjuje. Dakle, dio uređaja vlažnih goriva ograničen je povratom plina, dok su uređaji za suha goriva ograničeni Wobbeom indeksom. Prirodni plin sa najvećim Wobbe indeksom može prihvatiti najviše vodika (~ 56%) prije nego što dosegne donju granicu, dok približno 41% vodika se može umiješati s čistim metanom prije nego što smjesa dosegne donju granicu Wobbe indeksa. Ukupni prihvatljivi raspon prirodnih plinova i njihovih popratnih primjesa vodika pokriven je područjem unutar podebljanog isprekidanog trokuta (De Vries et al., 2017).



Slika 4-2. Granične koncentracije vodika u smjesi prirodnog plina pri (ovisne o WI) (De Vries et al., 2017)

Omjer ekvivalencije u smjesi vodika i prirodnog plina je proporcionalan Wobbe indeksu. Posebno važan je širok raspon odnosa primarnog goriva i zraka u ovim uređajima, koji varira od zasićene smjese do nezasićenih smjesa; ove različite vrste uređaja različito reagiraju na dodavanje vodika (De Vries et al., 2017).

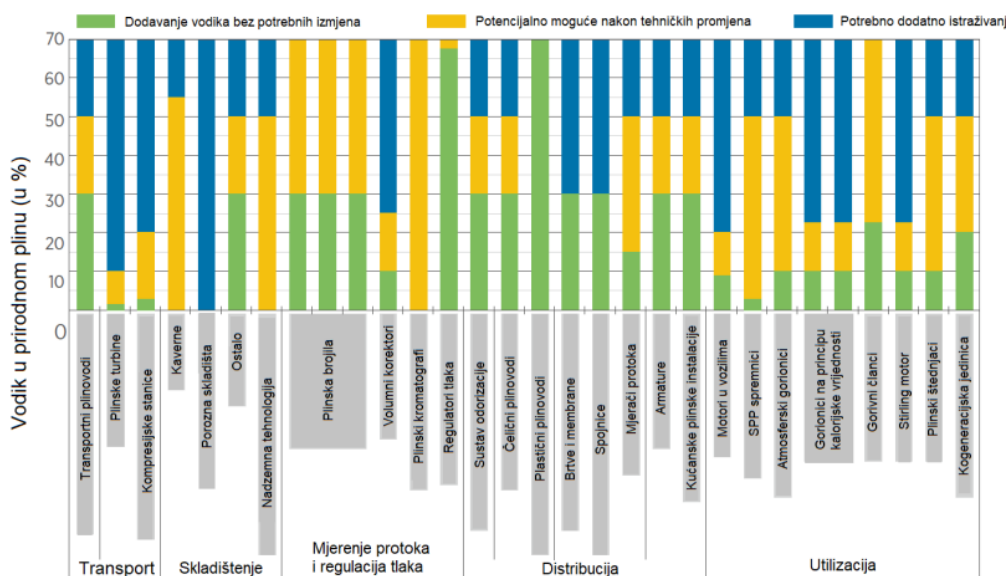
U industriji se prirodni plin koristi ili kao sirovina za kemijske procese (npr. proizvodnja vodika ili amonijaka) ili kao gorivo za dobivanje procesne topline u mnoštvu proizvodnih procesa. Istraživački projekti pokazuju da se učinci značajnih količina vodika

u prirodnom plinu na industrijske procese izgaranja mogu minimizirati u smislu učinkovitosti, prijenosa topline i emisije NO_x ako se koriste odgovarajuće tehnologije mjerenja i upravljanja. Kako je industrijski sektor karakteriziran velikim stupnjem specijalizacije i optimizacije, neka od ovih rješenja moraju biti prilagođena specifičnim potrebama aplikacije (Macrogaz, 2017).

U plinskim motorima smjesa vodika i prirodnog plina u principu dovodi do bolje stabilnosti plamena i izgaranja u siromašnom radnom stanju, štedi veliku količinu goriva i povećava toplinsku učinkovitost goriva, koje ima veću sklonost kucanju motora. Međutim, kucanje motora nije uzrokovano isključivo svojstvima goriva, nego i dizajnom i podešavanjem motora. Za nisku koncentraciju vodika unutar prirodnog plina ($<5\%$), čini se da se vodik ponaša kao katalizator koji poboljšava stabilnost plamena i učinkovitost izgaranja. Kao posljedica toga, motor radi glatko s nižom razinom cikličke disperzije. Veća razina vodika održava dobru stabilnost motora, ali više razine vodika povećavaju količina NO_x unutar ispušnih plinova. Zbog toga katalizatorski pretvarači moraju biti prilagođeni količini vodika unutar gorivnog plina. Preporučena maksimalna razina miješanog vodika je 2% . Manje izmjene na postojećim turbinama i motorima mogle bi im omogućiti da podnose više razine miješanja vodika, a nova oprema mogla bi biti posebno dizajnirana da se nosi s višim razinama vodika. Ali, takve prilagodbe zahtijevale bi vrijeme i novac (Macrogaz, 2017).

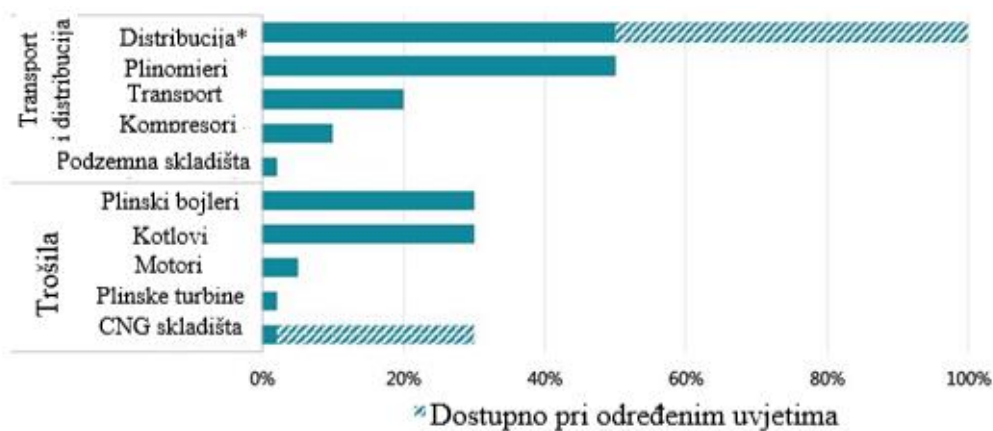
Plinske turbine su u biti najosjetljivija trošila na promjene koncentracije vodika u prirodnom plinu, zbog posebnog prethodnog miješanog procesa izgaranja uobičajenog u suvremenim plinskim turbinama elektrana. U principu, plinske turbine mogu biti dizajnirane za rad s gotovo svim vrstama goriva, ali su vrlo osjetljive na fluktuacije u svojstvima goriva (npr. Wobbe indeks, ogrjevna vrijednost, brzina gorenja itd.). Proizvođači razvijaju nove sustave izgaranja koji nude veću fleksibilnost u smislu kvalitete goriva, bez smanjenja učinkovitosti ili performansi emisije NO_x (Macrogaz, 2017).

Slika 4-3. prikazuje utjecaj povećane koncentracije vodika u smjesi prirodnog plina na različite komponente kao što su transport, plinske turbine, podzemna skladišta, kompresorske stanice, spremnici SPP-a i drugi. Mnoge studije pokazuju da miješanje vodika s prirodnim plinom u koncentracijama od 10% do 20% ne zahtijeva velike investicije i prilagodbu te se može izvesti na siguran način. Adekvatna koncentracija umješavanja vodika značajno ovise o značajkama postojeće plinske mreže, sastavu prirodnog plina i načinu krajnje primjene. Umješavanje koncentracije vodika veće od 20% zahtijevat će značajne promjene infrastrukture i krajnje opreme.



Slika 4-3. Utjecaj povećane koncentracije vodika u smjesi prirodnog plina na različite uređaje (Macrogaz, 2019)

Slika 4-4. prikazuje toleranciju za miješanje vodika za neke komponente mreže prirodnog plina. Pojedine komponente postojeće mreže prirodnog plina ne mogu tolerirati visoke razine miješanog vodika. Najveće ograničenje vjerojatno je u industrijskom sektoru, gdje mnoge industrijske primjene nisu certificirane ili detaljno procijenjene za miješanje vodika. Na primjer, proizvođači kemikalija koji koriste prirodni plin kao sirovinu možda će morati prilagoditi procese i ugovore s dobavljačima prirodnog plina koji propisuju usku specifikaciju sadržaja plina. Mnogi plinski uređaji za grijanje i kuhanje u Europi su certificirani za do 23% vodika, iako je učinak takvih razina veći od mnogih godine korištenja još uvijek su nejasne.



Slika 4-4. Tolerancija komponenti mreže prirodnog plina prema koncentraciji vodika (vol%) (IEA, 2019)

5. KVALITETE PLINA I IZMJENE REGULATIVE VEZANE UZ VODIK

5.1. Dozvoljena koncentracija vodika u transportnom sustavu

Dozvoljena koncentracija vodika u transportnom sustavu prirodnog plina je različita, te varira između država članica (od 0,1 vol% do 10 vol.%). Veliki broj zemalja EU-a zabranjuje ubrizgavanje vodika u transportnom sustavu prirodnog plina. Međunarodni i europski standardi ne definiraju pravila za dopuštenost koncentracija vodika u transportnom sustavu prirodnog plina. Europski odbor za standardizaciju (CEN) standard EN 16726: 2015 sažima: „Trenutno nije moguće odrediti graničnu vrijednost vodika koja općenito vrijedi za sve dijelove europske plinske infrastrukture, kao posljedica toga, jest preporučena analiza od slučaja do slučaja”. Nepostojanje propisa dovodi do rascjepkanosti tržišta plina i može stvoriti probleme na prekograničnim mjestima povezivanja. Dopuštena koncentracija vodika u plinskoj mreži i zajednički Wobbe indeks moraju biti dogovoreni i relevantni standardi kvalitete prirodnog plina koja mora biti usvojena. Dakle, proizvođači i operateri transportnih sustava zagovaraju fleksibilnost i široki raspon Wobbe indeks, dok krajnji korisnici zahtijevaju stabilnost i zagovaraju uži raspon Wobbe indeks (Hydrogen Europe, 2019).

Grafički prikaz na slici 5-1 prikazuje dozvoljenu koncentraciju vodika u plinskoj mreži u pojedinim državama. Kao što je ranije spomenuto, trenutno ne postoji jasan tehnički dogovor o standardima kvalitete plina u EU. Osim toga, standard kvalitete plina određuju nacionalna tijela svake države članice EU. Operatori prijenosnih sustava već razmatraju različite mogućnosti prilagodbe mreže na veći udio obnovljivog plina. Prijelaz s prirodnog plina na zeleni plin imat će veliki utjecaj ne samo na kvalitetu plina, već i na dinamiku protoka mreže. Uz smanjenje domaće proizvodnje u EU, u budućnosti se očekuju velike promjene u transportnim tokovima plina u Europi, upravo zbog novih uvoznih pravaca i novih izvora opskrbe. Očekuje se da će potreba za fleksibilnošću kvalitete plina u cijelom transportnom sustavu biti izraženija.



Slika 5-1. Dozvoljena koncentracija vodika u transportnom sustavu prirodnog plina (Krsnik i Pavlović, 2020)

Europska komisija se Uredbom 2015/703 o uspostavi mrežnih pravila interoperabilnosti i razmjene podataka obvezala na propisivanje europskog standarda kvalitete plina. Stoga je Europski odbor za normizaciju (CEN, engl. *European Committee for Standardization*) 2015. godine, donio europski standard kvalitete plina u plinskoj infrastrukturi – Grupe H, EN 16726:2015 (engl. *Gas infrastructure - Quality of gas - Group H*), za pojedinačne parametre plina, međutim bez propisanih granica za WI ili ogrjevnu vrijednost plina. Zbog graničnih vrijednosti koje ograničavaju razvoj vodikove tehnologije, zahtjeve za relativnu gustoću u trenutnoj CEN normi EN16726 (od 0,555% do 0,7%) potrebno je revidirati u kontekstu rada na usklađivanju CEN-a koji je u tijeku. Međutim, definiranje granica za druge parametre koji utječu na kvalitetu plina, kao što su Wobbeov indeks i gornja kalorijska vrijednost plina, može riješiti problem ograničenja. (Krsnik i Pavlović, 2020).

5.2. Europski standard kvalitete plina u plinskoj infrastrukturi – skupine H

Cilj Europske unije je učinkovitija integracija tržišta plina, a jedan od preduvjeta učinkovitije integracije je usklađenija kvaliteta plina na tržištu, što će dovesti do slobodnog protoka plina. Nacionalna tržišta plina u Europskoj uniji imaju različite regulirane standarde kvalitete plina, koji ometaju slobodan protok plina. Postojeći transportni sustavi plina usklađeni su s postojećim propisima za različite kvalitete plina te su u praksi zbog te usklađenosti, vrlo rijetko zabilježene situacije u kojima je plin odbijen zbog neslaganja kvalitete plina s propisanom kvalitetom plina na pojedinoj interkonekciji.

U cilju usklađivanja standarda kvalitete plina u Europskoj uniji, Europsko udruženje EASEE GAS, usvojila je neobvezujuće industrijske standarde za određene parametre plina visoke kalorijske vrijednosti (engl. *H-gas*), 2006. i 2010. godine. Ako se sve članice dogovore o usvajanju zajedničkog standarda kvalitete, nakon odgovarajućeg formalnog procesa, Europski standardi kvalitete plina za plinsku infrastrukturu - Grupa H mogu postati dio Aneksa Uredbe 2015/703 i stoga se primjenjivati u svim državama članicama EU-a. Prije ovog koraka, Europsko udruženje operatora transportnih sustava (ENTSOG), u ime Europske komisije, provelo je analizu utjecaja i pitanja primjene vezanih uz primjenu CEN standarda kvalitete plina EN 16726: 2015. (Karasalihović Sedlar et al., 2019). Troškovi implementacije ovise o stupnju očekivane promjene kvalitete plina u budućnosti. Pretpostavlja se da su napravljene dobre pretpostavke o glavnim izvorima opskrbe dostupnim u EU koji će imati očekivani raspon kvalitete plina i da operatori transportnog sustava mogu povezati sve izvore unutar integriranog zajedničkog tržišta. Očekuje se da se veći dio prijelaza na uobičajenu standardnu kvalitetu plina može postići uz minimalne troškove (Karasalihović Sedlar et al., 2019).

5.3. Standard u RH

Otvoreno pitanje zajedničkih standarda kvalitete plina i definiranja dopuštenih koncentracija vodika u smjesi plina i granica Wobbeovog indeksa nije problem samo za operatore transportnih sustava, već i za sve druge dionike tržišta prirodnog plina. Wobbe indeks je parametar zamjenjivosti plina koji jamči sigurnu primjenu određenih plinskih mješavina i sigurnost plinskih sustava kod raznih potrošača plina od kućanstva do industrije.

Kvaliteta plina u Hrvatskoj propisana je Standardnom kvalitetom plina, kroz parametre propisane iz Općih uvjeta opskrbe plinom („Narodne novine“, broj 50/18). Tablica 5-1. prikazuje parametre standardne kvalitete plina u Republici Hrvatskoj koji su bili na snazi do 1. listopada 2021. Sve vrijednosti odnose se na obujam plina od 1 m³ pri apsolutnom tlaku plina 101.325 Pa (1,01325 bar) i temperaturi plina 288,15 K (15°C) (Narodne Novine, 2018).

Tablica 5-1. Parametri standardne kvalitete plina u Republici Hrvatskoj do 1.10.2021. (sve vrijednosti su iskazane pri standardnim referentnim uvjetima - 15/15 °C) (Narodne Novine, 2018)

PRIRODNI PLIN		
A. Kemijski sastav, mol %		
Metan (CH ₄)	minimalno	85
Etan (C ₂ H ₆)	maksimalno	7
Propan (C ₃ H ₈) i viši ugljikovodici	maksimalno	6
Inertni plinovi (N ₂ + CO ₂)	maksimalno	7
Ugljični dioksid (CO ₂)	maksimalno	2,5
Kisik (O ₂)	maksimalno	0,001
B. Sadržaj sumpora, mg/m³		
Sumpor ukupni (S)	maksimalno	30
Sumporovodik i karbonil sulfid ukupno (H ₂ S+COS)	maksimalno	5
Merkaptani (RSH)	maksimalno	6
C. Gornja ogrjevna vrijednost Hg, kWh/m³		
	minimalno	10,28
	maksimalno	12,75
D. Donja ogrjevna vrijednost Hd, kWh/m³		
	minimalno	9,25
	maksimalno	11,47
E. Gornji Wobbe – indeks Wg, kWh/m³		
	minimalno	12,75
	maksimalno	15,81
F. Donji Wobbe – indeks Wd, kWh/m³		
	minimalno	11,48
	maksimalno	14,23
G. Relativna gustoća d		
	minimalno	0,56
	maksimalno	0,70
H. Točka rosišta, °C pri tlaku od 70 bar		
vode		-8
ugljikovodika		-2
I. Plin neodoriziran (osim plina u distribucijskom sustavu), bez mehaničkih primjesa, smola ili spojeva koji tvore smolu		

Prošle godine, 1. listopada 2021. došlo je do izmjena parametara iz tablice 5-1. Izmjene i dopune Općih uvjeta opskrbe plinom objavljene su u Narodnim novinama. Tablica 5-2 prikazuje važeće parametre standardne kvalitete plina u Republici Hrvatskoj iz Općih uvjeta opskrbe plinom (Narodne Novine, 2021). Sve vrijednosti odnose se na obujam plina od 1 m³ pri apsolutnom tlaku plina 101.325 Pa (1,01325 bar) i pri navedenim referentnim uvjetima (temperatura izgaranja/temperatura plina) (Narodne Novine, 2021).

Tablica 5-2. Parametri standardne kvalitete plina u Republici Hrvatskoj (Narodne Novine, 2021)

PRIRODNI PLIN	Referentni uvjeti		
	25/0 °C	15/15 °C	
A. Kemijski sastav, mol%			
Ugljični dioksid (CO ₂)	maksimalno	2,5	
Kisik (O ₂)	maksimalno	0,001	
B. Sadržaj sumpora, mg/m³			
Sumpor ukupni (S)	maksimalno	30	
Sumporovodik i karbonil sulfid ukupno (H ₂ S+COS)	maksimalno	5	
Merkaptani (RSH)	maksimalno	6	
C. Gornja ogrjevna vrijednost Hg, kWh/m³			
	minimalno	10,96	10,40
	maksimalno	12,75	12,09
D. Donja ogrjevna vrijednost Hd, kWh/m³			
	minimalno	-	9,37
	maksimalno	-	10,89
E. Gornji Wobbe – indeks Wg, kWh/m³			
	minimalno	13,60	12,90
	maksimalno	15,81	15,00
F. Donji Wobbe – indeks Wd, kWh/m³			
	minimalno	-	11,62
	maksimalno	-	13,51
G. Relativna gustoća d			
	minimalno	0,555	
	maksimalno	0,70	
H. Točka rosišta, °C pri tlaku od 70 bar			
vode		-8	
ugjikovodika		-2	
I. Metanski broj			
	minimalno	75	
J. Plin neodoriziran (osim plina u distribucijskom sustavu), bez mehaničkih primjesa, smola ili spojeva koji tvore smolu			
Napomena:			
* metanski broj prema CEN EN 16726 - Gas infrastructure - Quality of gas - Group H			

Novi parametri standardne kvalitete plina u Republici Hrvatskoj ne uključuju propisivanje sadržaja metana, etana i inertnih plinova (CO₂+N₂), došlo je do promjene iznosa Wobbe indeksa (gornji i donji), ogrjevne vrijednosti (gornja i donja), relativne gustoće, te je kao novi parametar dodan metanski broj.

5.4. Usporedba parametra standarda kvalitete plina (CEN, EASEE GAS)

Tablica 5-3 prikazuje usporedbu propisanih parametara kvalitete plina prema CEN-u, EASEE GAS-u te prema standardu u Hrvatskoj. Moguće je vidjeti da je kvaliteta plina u Republici Hrvatskoj usklađena s Europskim standardom kvalitete plina, i uz to su propisane minimalne i maksimalne granice donje i gornje ogrjevne vrijednosti i Wobbe indeksa. Razlika je samo u propisanom minimalnom metanskom broju. U Republici Hrvatskoj je propisan minimalni metanski broj 75, dok u Europskom standardu kvalitete plina metanski broj iznosi 65.

Tablica 5-3. Usporedba propisanih parametara kvalitete plina (CEN, EASEE GAS, HR)
(Karasalihović Sedlar et al., 2019)

		CEN	EASEE GAS***	HR
Kemijski sastav, mol%				
Metan (CH₄)	min.	-	-	-
Etan (C₂H₆)	max.	-	-	-
Propan (C₃H₈) i viši ugljikovodici	max.	-	-	-
				-
				-
Dušik (N₂)	max.	-	-	-
Ugljični dioksid (CO₂)	max.	2,5 ili 4*	2,5	2,5
Inertni plinovi (CO₂+N₂)	max.	-	-	-
Kisik (O₂)	max.	0,001 ili 1**	0,001	0,001
Sadržaj sumpora, mg/m ³				
Sumpor ukupni (S)	max.	30	30	30
Sumporovodik i karbonil sulfid ukupno (H₂S + COS)	max.	5	5	5
Merkaptani (RSH)	max.	6	6	6
Gornja ogrjevna vrijednost, H _g , kWh/m ³	min.	-	-	10,40
	max.	-	-	12,09
Donja ogrjevna vrijednost, H _d , kWh/m ³	min.	-	-	9,37
	max.	-	-	10,89
Gornji Wobbe indeks, W _g , kWh/m ³	min.	-	12,90	12,90
	max.	-	15,00	15,00
Donji Wobbe indeks, W _d , kWh/m ³	min.	-	-	11,62
	max.	-	-	13,51
Relativna gustoća, d	min.	0,555	0,555	0,555
	max.	0,70	0,70	0,70
Točka rosišta, °C				
vode	max.	-8	-8	-8 (70 bar)
ugljikovodika	max.	-2	-2	-2
Metanski broj	min.	65	-	75

6. ZAKLJUČAK

Dekarbonizacija globalne ekonomije jedan je od najvažnijih izazova s kojima se svijet suočava. Potencijal vodikove tehnologije je golem, a korištenje sustava za dekarbonizaciju energije donosi goleme ekološke i komercijalne prednosti svim sektorima gospodarstva. Vodik je iznimno važan u budućem energetsom svijetu. Međutim, da bi se ekonomski proizvodio i koristio zeleni vodik, električna energija mora pojeftiniti, ugljični dioksid mora poskupjeti, a investicijski troškovi moraju pasti.

Ambicija europske strategije vodika je stvoriti novu konkurentnu industriju koja služi europskim i svjetskim tržištima, otvara nova radna mjesta, održava postojeća radna mjesta i ima sposobnost postati klimatski neutralna. Stoga ne čudi činjenica da je za jednu od vodećih svjetskih tvrtki integriranih i inovativnih tehnologija Siemens Energy vodik važan kamen temeljac poslovne razvojne strategije. Tvrtka već ima rješenje za proizvodnju "zelenog" vodika iz obnovljivih izvora energije uz pomoć PEM elektrolize, što je važan doprinos globalnoj energetskej revoluciji. Ključno je, kaže Siemens Energy, kontinuirano širenje obnovljive energije i njezina integracija u industrijsku, energetske i mobilnu infrastrukturu.

Zeleni plan iz 2020. transformira Europu u klimatski neutralno, pravedno i prosperitetno društvo kroz transformaciju svog gospodarskog modela. Energetski prijelaz na potpunu dekarbonizaciju uključuje smanjenje emisija stakleničkih plinova, promicanje obnovljive energije i energetske učinkovitosti, a znači i polaganu udaljavanje od prirodnog plina kao prijelaznog goriva. Dakle, prirodni plin, s jedne strane, može pružiti fleksibilan, siguran i raznolik izvor opskrbe energijom, a s druge strane podržava proces dekarbonizacije prema niskougljičnom gospodarstvu zbog dostupnosti i proširenja postojeće infrastrukture prirodnog plina. Vodik je od velikog značaja za zamjenu fosilnih goriva i smanjenje emisije ugljičnog dioksida. Primjena miješanja vodika s prirodnim plinom u transportu plinske mreže ne samo da poboljšava stopu iskorištenja vodikove energije, već i olakšava tržišnu sposobnost potrošnje vodika. Utiskivanje vodika proizvedenog iz obnovljivih izvora energije u mrežu plinovoda, u dugoročnom smislu, može predstavljati način skladištenja obnovljive energije te istovjetno dekarbonizirati plinsku industriju. S obzirom na vrlo velike kapacitete plinske mreže u Europi, čak i niski udjeli miješanja vodika značili bi apsorbiranje značajne količine varijabilne obnovljive energije. Svaki element infrastrukture prirodnog plina ima različit stupanj prihvaćanja koncentracije vodika; međutim element koji ima najmanji stupanj prihvatljivosti

koncentraciju vodika određuje ukupnu dopuštenu koncentraciju vodika u transportnom sustavu prirodnog plina. Glavni parametri za procjenu kvalitete plina su ogrjevna vrijednost, Wobbe indeks i metanski broj. Miješanje vodika sa prirodnim plinom utječe na svojstva i performanse protoka prirodnog plina u cjevovodu. Utjecaj je različit, ovisno o parametru. Utjecaj koncentracije vodika u smjesi prirodnog plina velik je za gustoću i ogrjevnju vrijednost, a mali za Wobbe indeks. Prisutnost vodika u smjesi prirodnog plina smanjuje njegovu gustoću, pri manjoj koncentraciji vodika od 2% povećava se viskoznost prirodnog plina, dok viskoznost pada kada je koncentracija vodika iznad 2%. Pored toga, gubitci tlaka na transportnom cjevovodu povećavaju se zbog prisutnosti vodika. Pad temperature u cjevovodu se smanjuje kako se povećava koncentracija vodika. Vodik povećava kritični tlak smjese prirodnog plina i smanjuje kritičnu temperaturu. Kada se koristi vodik u prirodnom plinu, potrebno je uzeti u obzir određena ograničenja materijala, kao što su korištenje postojećih kompresora i mjernih stanica za rasterećenje tlaka, curenje iz cjevovoda i krhkost cjevovoda u prisutnosti vodika. U ovom radu je istraživana utjecaj povećane koncentracije vodika u smjesi prirodnog plina na različite komponente kao što su transport, plinske turbine, podzemna skladišta, kompresorske stanice, spremnici SPP-a i drugi. Mnoge studije pokazuju da miješanje vodika s prirodnim plinom u koncentracijama od 10% do 20% ne zahtijeva velike investicije i prilagodbu, te se može izvesti na siguran način. Adekvatne koncentracije umješavanja vodika sa prirodnim plinom značajno ovise o značajkama postojeće plinske mreže, sastavu prirodnog plina i načinu krajnje primjene. Trenutno nije moguće odrediti graničnu vrijednost vodika koja općenito vrijedi za sve dijelove europske plinske infrastrukture, kao posljedica toga, jest preporučena analiza od slučaja do slučaja. Širom svijeta, stanje postojećih propisa i standarda za kvalitetu plina trenutno ograničava primjenu vodika. Treba ih ažurirati kako bi vodik imao priliku ispuniti svoje potencijale. Prilagodba nacionalnih propisa koji određuju granice dopuštenih koncentracija vodika u transportu prirodnog plina pomogle bi da se omogući umješavanje i krene razvoj vodikovog tržišta. Dopuštena koncentracija vodika u plinska mreži i zajednički Wobbe indeks moraju biti dogovoreni i relevantni standardi kvaliteti prirodnog plina koja mora biti usvojena. U skladu s tim, proizvođači i operateri transportnih sustava zagovaraju fleksibilnost i široki Wobbe indeks, dok krajnji korisnici zahtijevaju stabilnost i zagovaraju uži Wobbe indeks.

7. LITERATURA

1. ALI ABD, A., NAJI, S. Z., THIAN, T. C., OTHMAN, M. R., 2021. Evaluation of hydrogen concentration effect on the natural gas properties and flow performance, *International Journal of Hydrogen Energy*, str. 974-983, Elsevier.
2. ALTFELD, K., PINCHBECK, D., 2013. Admissible hydrogen concentrations in natural gas systems.
3. DE VRIES, H., MOKHOV, A. V., LEVINSKY, H. B., 2017. The impact of natural gas/hydrogen mixtures on the performance of end-use equipment: Interchangeability analysis for domestic appliances, *Applied Energy*, str. 1007-1019, Elsevier.
4. GONDAL, I. A., 2019. Hydrogen integration in power-to-gas networks, *International Journal of Hydrogen Energy*, str. 1803-1815, Elsevier.
5. HALL, J. E., HOOKER, P., JEFFREY, K. E., 2021. Gas detection of hydrogen/natural gas blends in the gas industry, *International Journal of Hydrogen Energy*, str. 12555-12565, Elsevier.
6. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA), 2019. The Future of Hydrogen, IEA, Paris.
7. JAWORSKI, J., KUŁAGA, P., BLACHARSKI, T., 2020. Study of the Effect of Addition of Hydrogen to Natural Gas on Diaphragm Gas Meters, *Energies*.
8. KARASALIHović SEDLAR, D., VULIN, D., DEKANIĆ, I., KUREVIJA, T., PERKOVIĆ, L., SMAJLA, I., JUKIĆ, L., 2019. Analiza standardne kvalitete plina s obzirom na nove dobavne pravce u Republici Hrvatskoj. Studija. Zagreb: Rudarsko-geološko-naftni fakultet.
9. KONG, M., FENG, S., XIA, Q., CHEN, C., PAN, Z., GAO, Z., 2021. Investigation of Mixing Behavior of Hydrogen Blended to Natural Gas in Gas Network, *Sustainability*.

10. KRSNIK, S., PAVLOVIĆ, D., 2020. Energetska tranzicija - utjecaj primjene vodika na kvalitetu plina u transportnom sustavu s ciljem dekarbonizacije plinskih sustava. U: Zbornik radova, 35. međunarodni znanstveno stručni susret-stručnjaka za plin, virtualni skup, 21-23. 10. 2020., Hrvatska stručna udruga za plin, 2020, str.49-59.
11. QUARTON, C. J., SAMSATLI, S., 2020. Should we inject hydrogen into gas grids? Practicalities and whole-system value chain optimization, *Applied Energy*, Elsevier.
12. SCHOUTEN, J. A., MICHELS, J.P.J., JANSSEN-VAN ROSMALEN, R., 2004. Effect of H₂-injection on the thermodynamic and transportation properties of natural gas, *International Journal of Hydrogen Energy*, str. 1173-1180, Elsevier.
13. ŠARČEVIĆ, F., 2020. Mogućnosti iskorištavanja vodika kao goriva. Diplomski rad. Zagreb: Rudarsko-geološko-naftni fakultet.
14. WITKOWSKI, A., RUSIN, A., MAJKUT, M., STOLECKA, K., 2018. Analysis of compression and transport of the methane/hydrogen mixture in existing natural gas pipelines, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, str. 24-34, Elsevier.
- Web izvori:
15. HYDROGEN COUNCIL, 2021. Hydrogen for Net-Zero, URL: https://hydrogencouncil.com/wp-content/uploads/2021/11/Hydrogen-for-Net-Zero_Full-Report.pdf (15.01.2022.).
16. HYDROGEN EUROPE, 2019. Hydrogen Europe Vision on the Role of Hydrogen and Gas Infrastructure on the Road Toward a Climate Neutral Economy, URL: https://ec.europa.eu/info/sites/default/files/hydrogen_europe_-_vision_on_the_role_of_hydrogen_and_gas_infrastructure.pdf (11.12.2021.).
17. MACROGAZ, 2017. Impact of hydrogen in natural gas on end-use applications, URL: <https://www.marcogaz.org/publications/impact-of-hydrogen-in-natural-gas-on-end-use-applications/> (13.10.2021.).

18. MACROGAZ, 2019. Overview of test results & regulatory limits for hydrogen admission into existing natural gas infrastructure & end use, URL: <https://www.marcogaz.org/publications/overview-of-test-results-regulatory-limits-for-hydrogen-admission-into-existing-natural-gas-infrastructure-end-use/> (13.10.2021.).
19. NARODNE NOVINE 50/2018, 2018. Opći uvjeti opskrbe plinom, URL: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/full/2018_06_50_1003.html (11.01.2022.).
20. NARODNE NOVINE 100/2021, 2021. Izmjene i dopune Općih uvjeta opskrbe plinom, URL: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/full/2021_09_100_1815.html (11.01.2022.).
21. SHIMADZU, 2021. Plinska kromatografija, URL: <https://www.shimadzu.hr/plinska-kromatografija> (13.01.2022.).

IZJAVA

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

Haris Šola

Haris Šola



KLASA: 602-04/21-01/266
URBROJ: 251-70-03-20-2
U Zagrebu, 15.02.2022.

Haris Šola, student

RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-04/21-01/266, URBROJ: 251-70-03-20-1 od 11.11.2021. priopćujemo vam temu diplomskog rada koja glasi:

MOGUĆI SADRŽAJ VODIKA U SMJESI PRIRODNOG PLINA U TRANSPORTNOM SUSTAVU I IZMJENE REGULATIVE VEZANE UZ VODIK

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)

Predsjednik povjerenstva za
završne i diplomske ispite:

(potpis)

Izv.prof.dr.sc. Luka Perković

(titula, ime i prezime)

Prodekan za nastavu i studente:

(potpis)

Izv.prof.dr.sc. Borivoje
Pašić

(titula, ime i prezime)