

Novi kromatografski sustav za mjerenje i praćenje parametara kvalitete plina u Republici Hrvatskoj

Miličević, Bernarda

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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:169:959518>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-26**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Diplomski studij naftnog rudarstva

**NOVI KROMATOGRAFSKI SUSTAV ZA MJERENJE I PRAĆENJE
PARAMETARA KVALITETE PLINA U REPUBLICI HRVATSKOJ**

Diplomski rad

Bernarda Miličević

N295

Zagreb, 2020.

**NOVI KROMATOGRAFSKI SUSTAV ZA MJERENJE I PRAĆENJE
PARAMETARA KVALITETE PLINA U REPUBLICI HRVATSKOJ**

BERNARDA MILIČEVIĆ

Diplomski rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za naftno-plinsko inženjerstvo i energetiku
Pierottijeva 4, 10000 Zagreb

Sažetak

Zbog obveze primjene zakonskih dokumenata i pravilnika Europske unije, javila se potreba za uvođenjem novog kromatografskog sustava za 24-satno mjerenje i praćenje parametara kvalitete prirodnog plina u gotovo realnom vremenu. Budući da tržište plina sve više raste te će se u budućnosti graditi i nove interkonekcije za uvoz i izvoz plina, bilo je važno sagledati mjerenje kvalitete plina i transportne sustave zemalja u susjedstvu. Analizirane su propisane vrijednosti parametara kvalitete plina drugih zemalja te uspoređene sa standardnom kvalitetom plina u RH. Pri uvođenju kromatografskog sustava u RH, kroz dvije faze, primjenjivane su metodologije Italije i Mađarske te je trenutno u RH ugrađeno 30 kromatografa koji prate parametre kvalitete plina na 47 mjesta uzorkovanja. U diplomskom su radu navedeni zakoni i pravilnici kojima podliježe uporaba ovakvog sustava mjerenja i praćenja kvalitete plina. Također, opisane su tehničke karakteristike kromatografskog sustava te način izračunavanja fizikalnih svojstava i kvalitete prirodnog plina.

Ključne riječi: transportni sustav prirodnog plina, kvaliteta plina, isporučena energija, kromatografski sustav, mrežna pravila

Diplomski rad sadrži: 65 stranica, 8 tablica, 24 slike, 43 reference

Jezik izvornika: hrvatski jezik

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

Voditeljica: dr. sc. Daria Karasalihović Sedlar, redovita profesorica RGN fakulteta

Pomoć pri izradi: Marin Sabolek, mag. ing. el.
Ivan Smajla, mag. ing. petrol.

Ocjenjivači: dr. sc. Daria Karasalihović Sedlar, redovita profesorica RGN fakulteta
dr. sc. Katarina Simon, redovita profesorica RGN fakulteta
dr. sc. Domagoj Vulin, izvanredni profesor RGN fakulteta

Datum obrane: 14. veljače 2020.

**NEW CHROMATOGRAPHIC SYSTEM FOR MEASURING AND MONITORING
GAS QUALITY PARAMETERS IN THE REPUBLIC OF CROATIA**

BERNARDA MILIČEVIĆ

Thesis completed at: University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Department of Petroleum and Gas Engineering and Energy
Pierottijeva 4, 10 000 Zagreb

Abstract

Due to the obligation to apply legal documents and regulations of the European Union, there was a need to introduce a new chromatographic system for 24-hour measurement and monitoring of natural gas quality parameters in almost real time. As the gas market continues to grow and new interconnections for gas imports and exports are built in the future, it is important to consider measuring gas quality and the transportation systems of neighboring countries. The prescribed values of gas quality parameters of other countries are analyzed and compared with the standard gas quality in the Republic of Croatia. With the introduction of the chromatographic system in the Republic of Croatia, through two phases, the methodologies of Italy and Hungary were applied, and currently 30 chromatographs to monitor gas quality parameters at 47 sampling points are being installed in the Republic of Croatia. The thesis describes the laws and regulations governing the use of such a system for measuring and monitoring gas quality. Also, the technical characteristics of the chromatographic system and the method of calculating the physical properties and quality of natural gas are described.

Keywords: natural gas transport system, gas quality, delivered energy, chromatographic system, Network Code

Thesis contents: 65 pages, 8 tables, 24 figures, 43 references

Original in: Croatian

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

Supervisor: Full Professor Daria Karasalihović Sedlar, PhD

Technical support and assistance: Marin Sabolek, mag. ing. el.
Ivan Smajla, mag. ing. petrol.

Reviewers: Full Professor Daria Karasalihović Sedlar, PhD
Full Professor Katarina Simon, PhD
Assistant Professor Domagoj Vulin, PhD

Date of defense: February 14, 2020

SADRŽAJ

POPIS TABLICA	I
POPIS SLIKA	I
POPIS KORIŠTENIH OZNAKA I NJIHOVIH SI JEDINICA	III
POPIS KORIŠENIH KRATICA	IV
1. UVOD	1
2. PRIRODNI PLIN U REPUBLICI HRVATSKOJ	3
2.1. Plinski transportni sustav	3
2.2. Mjerenje kvalitete plina	8
3. TRANSPORTNI SUSTAV I PRAĆENJE KVALITETE PLINA U ZEMLJAMA U SUSJEDSTVU.....	11
3.1. Italija	11
3.1.1. Opis transportnog sustava.....	11
3.1.2. Mjerenje kvalitete prirodnog plina	13
3.1.3. Metodologija homogenih zona isporuke	15
3.2. Mađarska	18
3.2.1. Opis transportnog sustava.....	18
3.2.2. Mjerna oprema.....	19
3.2.3. Mjerenje kvalitete prirodnog plina	21
3.3. Zbirni pregled propisanih parametara standardne kvalitete prirodnog plina 22	
4. KROMATOGRAFSKI SUSTAV U REPUBLICI HRVATSKOJ.....	25
4.1. Razvoj implementacije kromatografskog sustava	25
4.2. Odabir mjesta ugradnje kromatografa	27
4.3. Zakonska regulativa	29
5. TEHNIČKE KARAKTERISTIKE KROMATOGRAFSKOG SUSTAVA.....	33
5.1. Dijelovi kromatografskog sustava	33

5.2.	Kromatograf EnCal 3000	41
5.3.	Kromatograf Danalyzer 700XA	42
5.4.	Kromatograf NGC8206	44
5.5.	Dodatna oprema za mjerenje drugih parametara	45
6.	IZRAČUNAVANJE FIZIKALNIH SVOJSTAVA I KVALITETE PRIRODNOG PLINA.....	50
6.1.	Određivanje sastava uzorkovane smjese prirodnog plina	51
6.2.	Izračun fizikalnih svojstava smjese prirodnog plina.....	54
6.3.	Točnost mjerenja	57
6.4.	Usporedba novog kromatografskog sustava mjerenja kvalitete plina sa prijašnjim laboratorijskim mjerenjima	59
7.	ZAKLJUČAK.....	61
8.	LITERATURA	63

POPIS TABLICA

Tablica 2-1. Propisani parametri standardne kvalitete prirodnog plina u Hrvatskoj.....	10
Tablica 3-1. Zbirni pregled propisanih parametara standardne kvalitete prirodnog plina u RH i susjednim zemljama.....	23
Tablica 5-1. Primjer oznake i naziva mjesta uzorkovanja.....	39
Tablica 5-2. Raspon sastava plina za koji se primjenjuje EnCal 3000.....	41
Tablica 5-3. Raspon sastava plina za koji se primjenjuje Danalyzer 700XA.....	43
Tablica 6-1. Rezultati analize uzorkovanog plina	53
Tablica 6-2. Prikaz primjera testa ponovljivosti.....	58
Tablica 6-3. Prikaz podataka laboratorijske analize i podataka procesnog plinskog kromatografa.....	59

POPIS SLIKA

Slika 2-1. Plinski transportni sustav Republike Hrvatske, stanje na dan 31.12.2016.	4
Slika 2-2. Količine transportiranog plina po grupama ulaza u transportni sustav po mjesecima 2017. godine	6
Slika 2-3. Transportirane količine plina 2007.-2018. godine.....	7
Slika 2-4. Potrošnja plina u TWh prema projekcijama iz Desetogodišnjeg plana razvoja transportnog sustava Republike Hrvatske 2017.-2026.	7
Slika 3-1. Plinski transportni sustav Italije	12
Slika 3-2. Homogena zona isporuke sa strukturom stabla i jednom ulaznom točkom	16
Slika 3-3. Homogena zona isporuke sa strukturom stabla i dvije ulazne točke.....	16
Slika 3-4. Homogena zona isporuke sa strukturom petlje i jednom ulaznom točkom.....	17
Slika 3-5. Plinski transportni sustav Mađarske	18
Slika 5-1. Shematski prikaz kromatografskog sustava	34
Slika 5-2. Sonda za uzorkovanje koja može biti smještena unutar i izvan šahta	35
Slika 5-3. Sustav za obradu uzorka	36
Slika 5-4. Sakupljač vlage iz uzorkovanog plina i plina nosioca (helij).....	36
Slika 5-5. Kromatograf EnCal 3000	37
Slika 5-6. Injektori plina nosioca, kalibracijskog te uzorkovanog plina.....	37
Slika 5-7. Boca s kalibracijskim plinom i boce s plinom nosiocem	40
Slika 5-8. Kromatograf Danalyzer 700XA	43

Slika 5-9. Kromatograf NGC8206	45
Slika 5-10. AURORA, analizator za mjerenje rosišta vode u plinu.....	46
Slika 5-11. Ametek, analizator za mjerenje rosišta ugljikovodika.....	47
Slika 5-12. 700XA kromatograf za mjerenje udjela sumpornih spojeva	48
Slika 5-13. Oxy.IQ analizator za mjerenje udjela kisika u plinu	49
Slika 6-1. Primjer kromatograma uzorkovanog plina	52
Slika 6-2. Grafički prikaz kretanja sastava i izračunatih parametara kvalitete prirodnog plina prema podacima iz laboratorija	60

POPIS KORIŠTENIH OZNAKA I NJIHOVIH SI JEDINICA

Hg/GCV – gornja ogrjevna vrijednost (*engl. gross calorific/heat value of gas*), kWh/m³

Hd/NCV – donja ogrjevna vrijednost (*engl. net calorific/heat value of gas*), kWh/m³

MB – metanski broj

$(Hc)_{G/N}^o(t_1)$ – gornja/donja (molarna) ogrjevna vrijednost idealne plinske smjese, kJ/mol

$(Hc)_{G/N}(t_1)$ – gornja/donja (molarna) ogrjevna vrijednost realne plinske smjese, kJ/mol

$[(Hc)_{G/N}^o]_j(t_1)$ – idealna gornja/donja (molarna) ogrjevna vrijednost komponente j, kJ/mol

x_j – molarni udio komponente j

$(Hm)_{G/N}^o(t_1)$ – gornja/donja (masena) ogrjevna vrijednost idealne plinske smjese, kJ/mol

$(Hm)_{G/N}(t_1)$ – gornja/donja (masena) ogrjevna vrijednost realne plinske smjese, kJ/mol

M – molarna masa plinske smjese

M_j – molarna masa komponente j

$(Hv)_{G/N}^o(t_1; t_2, p_2)$ – gornja/donja (volumna) ogrjevna vrijednost idealne plinske smjese,
kJ/mol

V^o – molarni volumen idealne plinske smjese

R – opća plinska konstanta, 8,314 J·mol⁻¹·K⁻¹

T_2 – apsolutna temperatura, K

$(Hv)_{G/N}(t_1; t_2, p_2)$ – gornja/donja (volumna) ogrjevna vrijednost realne plinske smjese,
kJ/mol

V – molarni volumen realne plinske smjese

$Z(t_2, p_2)$ – kompresijski faktor pri referentnim uvjetima mjerenja

POPIS KORIŠENIH KRATICA

FPD – fotometrijski detektor plamena (*engl. Flame Photometric Detector*)

HERA – Hrvatska energetska regulatorna agencija

ISO - International Organization for Standardization

MEMS – mikro-elektro-mehanički sustavi (*engl. micro electro-mechanical systems*)

ppb – dijelova na milijardu (*engl. parts per billion*)

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

RH – Republika Hrvatska

TCD – detektor termičke vodljivosti (*engl. thermal conductivity detector*)

TDLAS – diodni laser podesive valne duljine (*engl. Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy*)

UPP – ukapljeni prirodni plin

μFID – detektor ionizacije mikro-plamena (*engl. micro-flame ionization detector*)

1. UVOD

Kvaliteta plina obuhvaća tehničke zahtjeve kvalitete opskrbe plinom čijim poštivanjem operator plinskog sustava osigurava korisniku sustava ili krajnjem kupcu usklađenost parametara kvalitete plina sa standardnom kvalitetom plina (HERA, 2018b), a prema Zakonu o tržištu plina (Hrvatski sabor, 2018), operatoru transportnog sustava propisana je obveza da uspostavi i osigura rad sustava mjerenja i sustava za praćenje parametara kvalitete plina.

Kvaliteta plina utvrđuje se određivanjem kemijskog sastava i izračunom fizikalnih svojstava prirodnog plina.

Redovna kontrola kvalitete plina i utvrđivanje ogrjevne vrijednosti prirodnog plina u transportnom sustavu obavlja se najprije zbog sigurnosti, kako transportnog sustava zbog mogućnosti oštećenja plinovoda i opreme korozivnim djelovanjem te zbog ispravnog funkcioniranja tehničke opreme transportnog sustava, tako i radi sigurnosti krajnjih korisnika sustava odnosno uređaja krajnjih potrošača (industrijska postrojenja, kućna trošila). Također, mjerenje količine i kvalitete plina provodi se i u svrhu izračuna energije te u cilju izdavanja certifikata o količini i kvaliteti plina na izlazima iz transportnog sustava.

Kada se uvodio sustav kontrole kvalitete plina, očitavanje stanja brojila na mjerilima obujma plina obavljalo se dva puta mjesečno te se onda tako i uzimanje uzoraka plina na specifičnim točkama koji se zatim šalju u laboratorij na analizu, obavljalo periodički dva puta mjesečno (Jovanovac i dr., 2017). Budući da tehnologija napreduje svakim danom, modernizirana su i mjerila obujma plina te je omogućena svakodnevna dostupnost podataka o protocima na svim izlazima iz transportnog sustava. Na taj je način došlo do stvaranja značajne razlike u učestalosti mjerenja obujma i kvalitete plina, odnosno pripadajućih ogrjevnih vrijednosti plina prema kojima se izračunava energija.

Zbog značajnijeg razvoja plinske mreže (izgradnja novih plinovoda, interkonekcije s Mađarskom i Slovenijom, kompresorska stanica i drugi plinski objekti) i budućeg razvoja sustava (UPP projekt, izgradnja novih interkonekcija) stvara se otvoreno tržište plina koje omogućuje veću dinamiku korištenja kapaciteta transportnog sustava. Posljedično tome, više se neće koristiti dugoročni ugovori o dobavi plina s poznatim uvjetima protoka plina u transportnom sustavu.

Osim toga, ulaskom u Europsku uniju, Republika Hrvatska obvezala se primjenjivati zakone, pravilnike, direktive i ostale pravne akte Europske unije te se nastojalo postojeće hrvatske propise uskladiti s europskim zakonodavstvom. Uz to, propisima se moralo i zadovoljiti zahtjeve Hrvatske energetske regulatorne agencije (HERA).

Zbog svih navedenih razloga stvorila se potreba za unaprjeđenjem sustava mjerenja i praćenja kvalitete plina. Prema primjerima drugih zemalja iz regije koje imaju razvijena tržišta plina, i u Republici Hrvatskoj pristupilo se ugradnji većeg broja procesnih plinskih kromatografa koji su zatim postavljeni na odabrana mjesta u transportnom sustavu. Takvi kromatografi omogućuju kontinuirano 24-satno praćenje parametara kvalitete plina u gotovo realnom vremenu. Novi sustav za praćenje kvalitete plina omogućuje i nadzor ispravnosti rada uređaja u realnom vremenu, provjeru ispravnosti rezultata analiza, te korištenje rezultata analiza za svakodnevne izračune energije plina.

2. PRIRODNI PLIN U REPUBLICI HRVATSKOJ

Prvo kopneno ležište prirodnog plina u Hrvatskoj otkriveno je 1918. godine u mjestu Bujavica, desetak kilometara zapadno od Lipika (Arar i dr., 2017a), a proizvodnja je započela 1926. godine. Nakon toga otkrivaju se nova plinska polja u Jadranskom moru. Proizvodnja plina na najvećem polju Ivana započela je 1999. godine kao zajednički projekt INA-Industrija nafte d.d. i talijanske naftne tvrtke Agip.

U Republici Hrvatskoj prirodni plin proizvodi se iz 18 eksploatacijskih polja s kopna i tri eksploatacijska područja (11 polja) Jadrana (Ina d.d., 2019) te je time prema posljednjem izdanom energetske pregledu Energija u Hrvatskoj 2017 (EIHP, 2018.) u 2017. godini podmireno 49,3 % domaćih potreba za prirodnim plinom.

Da bi se zadovoljile postojeće potrebe, osim opskrbe plinom iz domaće proizvodnje, prirodni se plin u Hrvatsku od 1978. godine uvozi iz Rusije preko interkonekcije sa Slovenijom (plinovodom Rogatec – Zabok), a od 2011. godine dobava plina ostvaruje se i preko interkonekcije s Mađarskom međunarodnim (plinovodom Drávaszerdahely - Donji Miholjac). Kako bi se uravnotežila sezonska proizvodnja i potrošnja plina, jedno od iscrpljenih plinskih ležišta na polju Okoli pretvoreno je u podzemno skladište 1987. godine. Projektirani radni kapacitet skladišta je 553 mil. m³, a koristi se kao sezonsko skladište.

2.1. Plinski transportni sustav

Razvoj transportnog sustava plinovoda u RH započinje 1954. godine kada Naftaplin počinje graditi prvi plinovod u Hrvatskoj, Janja Lipa – Zagreb dug 98 km koji je dovršen 1959. godine (Arar i dr., 2017a). Dalje se hrvatski magistralno-transportni plinovodni sustav razvijao postupno i to na temelju vlastite, domaće proizvodnje prirodnog plina, ali i uvoza.

U razdoblju od 1955. do 2001. godine tvrtka INA-Naftaplin izgradila je 1876 kilometara plinovoda različitih promjera. Djelatnost transporta plina izdvojena je 19. siječnja 2001. godine iz INA-e te prenesena na novo društvo PLINACRO d.o.o., koje je bilo sastavni dio INA Grupe sve do 11. ožujka 2002. godine kada postaje samostalno društvo u stopostotnom vlasništvu Republike Hrvatske (Arar i dr., 2017b).

Plinacro kao vlasnik i operator transportnog sustava u Republici Hrvatskoj jamči sigurnu, pouzdanu i kvalitetnu dopremu prirodnog plina od ulaza u plinski transportni sustav do primopredajnih mjerno-redukcijskih stanica distributera plina te izravnih i povlaštenih kupaca. Također, Plinacro je nadležan i za upravljanje nadzorom, održavanjem, razvojem i izgradnjom cijeloga transportnog sustava, kao i svim ostalim poslovima koji su nužni za tehničko funkcioniranje sustava.

Kroz dva razvojno ulagačka ciklusa, Plinacro je izgradio nove plinovode te u svom sastavu danas posjeduje 2693 km visokotlačnih plinovoda od kojih je 1741 km 50-barskog i 952 km 75-barskog sustava.



Slika 2-1. Plinski transportni sustav Republike Hrvatske, stanje na dan 31.12.2016. (Plinacro, 2017a)

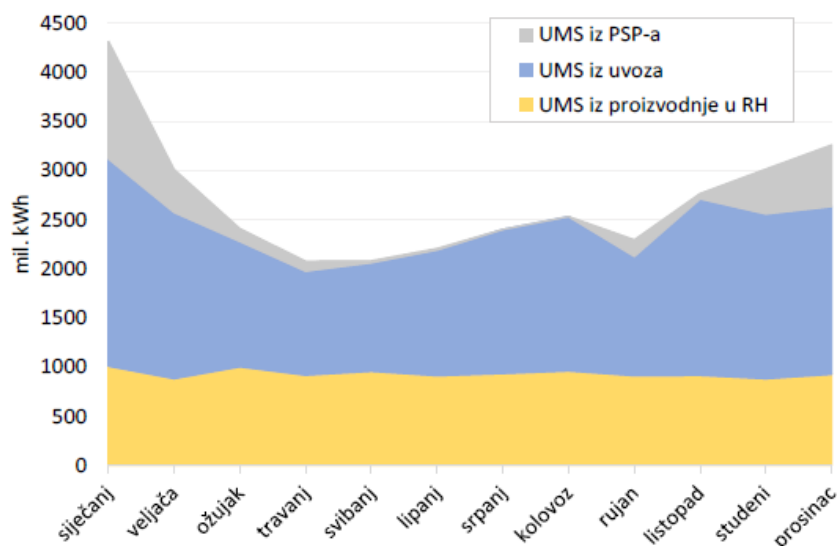
Operativno upravljanje transportnim sustavom podijeljeno je u pet regija: Istočna, Središnja, Sjeverna, Zapadna i Južna Hrvatska, a unutar plinske mreže postoji 9 ulaznih mjernih stanica, od kojih su:

- 2 interkonekcijske mjerne stanice na spojevima s transportnim sustavima Republike Slovenije (Rogatec) i Republike Mađarske (Drávaszerdahely);
- 6 ulaznih mjernih stanica na spojevima s postrojenjima za proizvodnju prirodnog plina
 - UMS CPS Molve
 - UMS Etan, Ivanić Grad
 - UMS PS Ferdinandovac
 - UMS PS Gola
 - UMS PS Hampovica
 - UMS Terminal Pula te
- 1 ulazno-izlazna mjerna stanica na spoju s podzemnim skladištem plina Okoli (Plinacro, 2019f).

U cilju povezivanja i optimiziranja korištenja 50-barskog i 75-barskog sustava, čvorne točke plinovodnog sustava prerastaju u mjerno – regulacijske čvorove, gdje se reguliraju, mjere i nadziru tlakovi i količine protoka plina na ulazu i izlazu. Također, grade se i mjerno-redukcijske stanice kao mjesta isporuke određenom potrošaču. U svom sastavu Plinacro posjeduje 158 izlaznih mjerno-redukcijskih stanica na kojima je priključeno 36 distribucijskih sustava i 19 krajnjih kupaca plina. Suvremenom opremom omogućen je daljinski nadzor i upravljanje sustavom te regulacija protoka plina na izlazu iz stanice (Plinacro, 2019f).

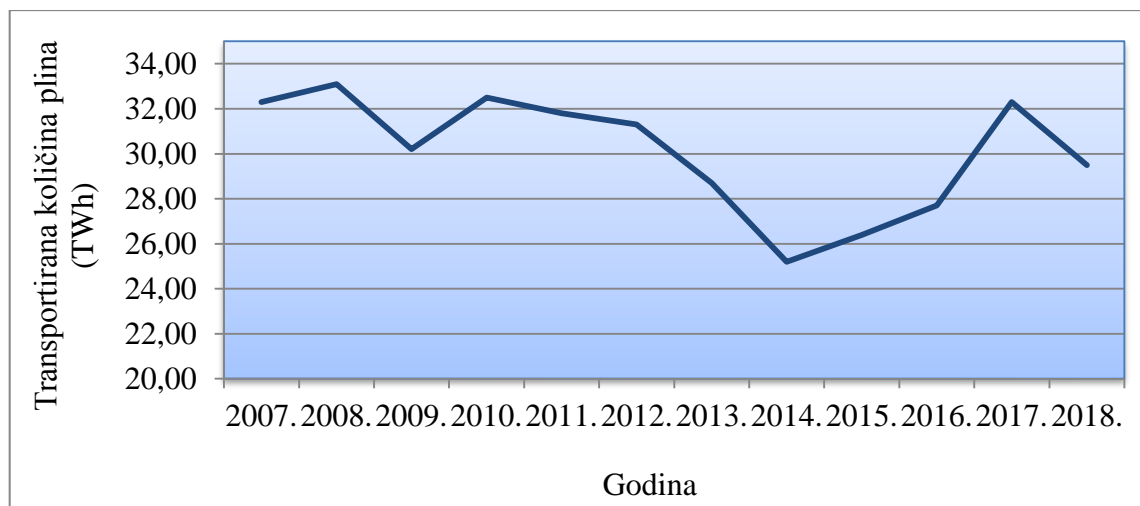
Kako bi osigurao pravilno tehničko i tehnološko funkcioniranje sustava, Plinacro je u svoj sustav uveo odašiljačko prihvatne čistačke stanice, blokadne stanice, katodnu zaštitu protiv korozije te komunikacijski sustav (optički i radijski). Također, bilo je obvezno u sustav uključiti i informacijski sustav za komercijalno upravljanje kapacitetima (SUKAP), odnosno sustav za prikupljanje, pohranjivanje i razmjenu podataka neophodnih za provođenje propisanih aktivnosti među sudionicima na tržištu prirodnog plina; sustav za daljinski nadzor, upravljanje i prikupljanje podataka (SCADA); sustav za računalnu simulaciju (SIMONE) te sustav za daljinsko očitavanje fiskalnog mjerenja. Na taj je način omogućen pouzdan i siguran rad transportnog sustava.

Ukupno transportirane količine plina u Republici Hrvatskoj u 2017. godini iznosile su 32,340 TWh, što je 17% više u odnosu na ukupno transportirane količine u 2016. godini. Ukupni tehnički kapacitet svih ulaza u transportni sustav, na dan 31. prosinca 2017. godine iznosio je 11,216 GWh/h. Tehnički kapaciteti utvrđeni su za deset ulaza u transportni sustav, od kojih su najveći: Dravaszerdahely – 2,880 GWh/h, Terminal Pula – 2,593 GWh/h, PSP Okoli – 2,274 GWh/h i Rogatec – 2,016 GWh/h (HERA, 2018a).



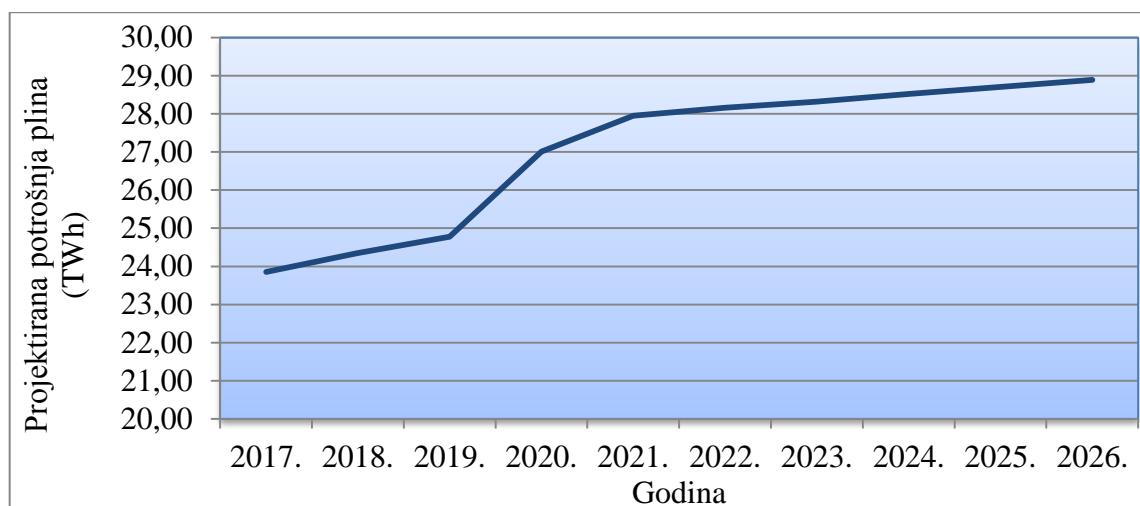
Slika 2-2. Količine transportiranog plina po grupama ulaza u transportni sustav po mjesecima 2017. godine (HERA, 2018a)

Tijekom 2018. godine u transportni sustav preuzeto je 29,541 TWh plina, što je za 8,68% manje u odnosu na 2017. godinu. U ukupno preuzetim količinama plina, udio plina koji je proizveden u RH iznosio je 33%, udio plina iz uvoza 52%, a udio plina preuzet iz Podzemnog skladišta plina Okoli bio je 15% (Plinacro, 2019a). Zbog posljedica temperaturnih uvjeta, isporuka plina u distribucijske sustave smanjena je za 0,91%, dok je isporuka plina za krajnje kupce priključene na transportni sustav manja za 14,26%., što je rezultat smanjene potrošnje plina za pogon plinskih termoelektrana HEP-a i remonta postrojenja Petrokemije u prvom polugodištu.



Slika 2-3. Transportirane količine plina 2007.-2018. godine (modificirano prema podacima iz Plinacro, 2019a)

Prema projekcijama iz Desetogodišnjeg plana razvoja plinskog transportnog sustava Republike Hrvatske 2017. – 2026. (Plinacro, 2017b) očekuje se rast potrošnje prirodnog plina. Rast potrošnje ovisi o mnogo čimbenika, ali glavnim dijelom bilo bi to zbog rasta potrošnje u dijelu energetskih transformacija, tj. proizvodnje električne energije (planiran rast potrošnje toplana i kotlovnica; izgradnja novih plinskih elektrana).



Slika 2-4. Potrošnja plina u TWh prema projekcijama iz Desetogodišnjeg plana razvoja transportnog sustava Republike Hrvatske 2017.-2026.

2.2. Mjerenje kvalitete plina

S obzirom da se u Hrvatskoj plin proizvodi iz više ležišta različitih svojstava, proizvedeni plin je različitog sastava i kvalitete, a koristi se unutar integriranog europskog tržišta. Također, plin na hrvatsko tržište dolazi i iz susjednih zemalja, Slovenije i Mađarske, ali i podzemnog skladišta plina. Unatoč tome, poštuje se pravilo da prirodni plin koji se preuzima u transportni sustav Republike Hrvatske mora zadovoljavati parametre standardne kvalitete prirodnog plina koji su propisani Općim uvjetima opskrbe plinom (HERA, 2018b). U slučaju kada se to pravilo ne bi poštivalo, bila bi narušena sigurnost primjene prirodnog plina u različitim plinskim trošilima, od kućanstva do industrije, kao i sigurnost plinskih sustava te ne bi bio valjan izračun isporučene energije. Plinacro kao operator transportnog sustava ne provodi tehnološke postupke kojima bi utjecao na kemijski sastav i druge parametre kvalitete plina, ali je dužan provoditi mjerenje kvalitete plina na ulazima u transportni sustav te na ulazima u distribucijski sustav koji su ujedno i izlazi iz transportnog sustava. Ciljevi praćenja kvalitete plina jesu: sprečavanje pojave plina koji nije standardne kvalitete, utvrđivanje ogrjevnih vrijednosti plina za izračun energije plina te informiranje o kvaliteti plina u transportnom sustavu.

Prema članku 42. Mrežnih pravila transportnog sustava (Plinacro, 2018), operator transportnog sustava prati kvalitetu plina vlastitim sustavom za praćenje kvalitete plina u koji su uključeni svi podaci o kvaliteti plina na transportnom sustavu, bez obzira na vlasništvo opreme za mjerenje parametara kvalitete plina, učestalost uzorkovanja i laboratorijskih analiza plina. Oprema za određivanje sastava plina mora biti izvedbe koja omogućava mjerenje ili izračun vrijednosti standardne kvalitete plina propisane Općim uvjetima za opskrbu prirodnim plinom koja je prikazana u tablici u nastavku.

Kvaliteta plina koji ulazi u transportni sustav prati se kontinuirano motrenjem rezultata analiza plina automatskih procesnih analizatora koji su postavljeni na svim većim ulazima plina u transportni sustav. Rezultati tih mjerenja dostupni su u realnom vremenu putem SCADA sustava.

Praćenje kvalitete plina na izlazima iz transportnog sustava, odnosno na ulazima u distribucijski sustav, obavljalo se periodičkim uzorkovanjem plina na specifičnim točkama te se uzorak dalje slao akreditiranom laboratoriju na analizu. Specifično područje i specifičnu točku određuje operator transportnog sustava na temelju poznavanja tehničko-operativnih obilježja, strukture transportnog plinskog sustava, podataka dobivenih

analizom sastava plina u specifičnim mjernim točkama transportnog plinskog sustava, hidrauličkih proračuna i na temelju iskustvenih podataka, uz suglasnost HERA-e (Plinacro, 2019b).

Inin Centralni ispitni laboratorij akreditiran je za izvođenje kromatografske analize kojom se određuje kemijski sastav plina, a zatim računaju ostali potrebni parametri (gornja i donja ogrjevna vrijednost, Wobbeov indeks, molarna masa, gustoća, relativna gustoća, specifična plinska konstanta) te izdaje izvješće o ispitivanju. Podaci dobiveni kromatografskom analizom uzoraka plina koriste se za izračun isporučenih količina plina iskazanih u mjernoj jedinici energije.

U vrijeme uvođenja prijašnjeg sustava za praćenje kvalitete plina učestalost ručnog uzimanja uzoraka podudarala se sa učestalošću očitavanja stanja brojila na mjerilima obujma plina (dva puta mjesečno) na 24 mjesta na transportnom sustavu. Operator transportnog sustava bio je dužan na internetskoj stranici objaviti godišnji izvještaj o kvaliteti plina za prethodnu godinu, ali i polumjesečni izvještaj o kvaliteti plina za pojedine specifične točke prvog radnog dana nakon isteka tog polumjesečnog razdoblja (Plinacro, 2018).

U tablici 2-1 prikazana je standardna kvaliteta plina u Republici Hrvatskoj koja je propisana Općim uvjetima opskrbe plinom. 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).

Tablica 2-1. Propisani parametri standardne kvalitete prirodnog plina u Hrvatskoj (HERA, 2018b)

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		

Kako bi se mjerile isporučene količine plina, na obračunskom mjernom mjestu koje mora biti izgrađeno sukladno zakonima i pravilnicima, između ostalog, moraju biti ugrađeni plinomjer i uređaj za pretvorbu obujma plina s pripadajućim mjernim pretvornicima tlaka i temperature i priključcima za provjeru njegove ispravnosti, s funkcijom pohranjivanja podataka izmjerenih na satnoj osnovi te priključkom za prijenos podataka (Plinacro, 2018).

Od 1. siječnja 2012. godine u Hrvatskoj je zakonski propisano korištenje mjernih jedinica energije kWh u svim poslovnim transakcijama na tržištu prirodnog plina, a energija ispuštenog plina utvrđuje se kao umnožak količine plina i iznosa donje ogrjevne vrijednosti ispuštenog plina. Preračunavanje iznosa donje ogrjevne vrijednosti, iskazane u mjernoj jedinici MJ/m³, u mjernu jedinicu kWh/m³, pri referentnim uvjetima 15°C/15°C izvodi se dijeljenjem s 3,6 (kWh/m³), a tako dobivena vrijednost zaokružuje se na tri decimalna mjesta.

3. TRANSPORTNI SUSTAV I PRAĆENJE KVALITETE PLINA U ZEMLJAMA U SUSJEDSTVU

Iako različita nacionalna tržišta plina u Europi imaju različite propisane standarde kvalitete plina, tržišta i plinovodi su vrlo dobro prilagođeni njima te se u praksi vrlo rijetko događalo da je preuzimanje plina odbijeno zbog neslaganja u kvaliteti. No, činjenica je da operatori transportnih sustava svakodnevno riskiraju zbog mogućnosti odbijanja od strane drugog operatora transportnog sustava pa je od iznimne važnosti imati dobar i učinkovit sustav praćenja kvalitete plina. Analizom su obuhvaćene Mađarska, zbog postojeće interkonekcije, i Italija, budući da obje države imaju sustav praćenja kvalitete plina plinskim kromatografima te je njihova metodologija korištena pri implementaciji takvog sustava u Hrvatskoj. Također, analizirane su i Austrija i Slovenija s obzirom da se ruski plin u Hrvatsku uvozi preko Austrije te dalje Slovenije te je vrlo važno pratiti parametre kvalitete prirodnog plina koji se uvozi.

3.1. Italija

3.1.1. Opis transportnog sustava

Italija je država s velikom diversifikacijom izvora dobave plina. Ulaz plina iz domaće proizvodnje omogućen je na čak 54 ulazne točke, no posljednjih 15 - ak godina vidi se značajan pad proizvodnje prirodnog plina u Italiji za oko 60% (Snam Rete Gas i dr., 2019). To je rezultiralo povećanom ovisnošću o uvozu plina koji danas predstavlja 93% ukupne opskrbe plinom. Kako bi se udovoljilo potrebama za uvozom, realizirani su novi dobavni pravci te tako danas Italija uvozi plin iz različitih izvora na pet interkonekcija.

Također, Italija ima tri UPP terminala koja su spojena na nacionalni transportni sustav te je odobrena gradnja još tri terminala za uplinjavanje ukupnog kapaciteta od 24 milijarde m³ godišnje (Snam Rete Gas, 2017).

Neizostavna su i skladišta prirodnog plina koja imaju glavnu ulogu na talijanskom tržištu jer predstavljaju najveći izvor fleksibilnosti cijelog sustava, ali i povećavaju sigurnost opskrbe na tržištu koje je visoko ovisno o uvozu. U Italiji postoji 12 skladišta prirodnog plina u iscrpljenim plinskim poljima, a u planu je proširenje kapaciteta već postojećih skladišta plina te izgradnja dva nova.

Osim toga, izgrađeno je 11 kompresorskih stanica ukupne instalirane snage 992 MW (Snam Rete Gas, 2017) koje su strateški raspoređene duž poluotoka kako bi osiguravale konstantan tlak u cijeloj mreži.

Glavni operator transportnog sustava i isporuke prirodnog plina u Italiji je tvrtka Snam Rete Gas. Uz nju, transport prirodnog plina u Italiji obavlja još 8 tvrtki, no Snam Rete Gas posjeduje gotovo cjelokupnu plinovodnu infrastrukturu u Italiji. Plinska infrastruktura podijeljena je na mrežu nacionalnih plinovoda ukupne duljine 9 599 km i radnog tlaka 24-75 bara te mrežu regionalnih plinovoda duljine 22 885 km i radnog tlaka 5-24 bara (Snam Rete Gas, 2016).



Slika 3-1. Plinski transportni sustav Italije (Snam rete Gas i dr., 2019)

3.1.2. Mjerenje kvalitete prirodnog plina

Kako bi se osigurao integritet i sigurnost transportnog sustava, dobavljači su dužni na mjestu isporuke isporučivati plin kvalitete koja je u skladu s propisanom kvalitetom plina.

Određivanje parametara kvalitete plina i gornje ogrjevne vrijednosti provodi se na dva načina:

- kontinuiranim mjerenjem fiksno postavljenim plinskim kromatografima ili analizatorima kvalitete i specijalnim mjernim uređajima te
- diskontinuiranim uzorkovanjem prirodnog plina na terenu i određivanjem kvalitete plina plinskom kromatografijom u akreditiranom laboratoriju (Snam Rete Gas, 2003).

Gornja ogrjevna vrijednost, ali i drugi parametri kvalitete prirodnog plina (udio kisika i sumpora, točka rosišta vode i ugljikovodika) određuju se za svaku točku ulaza u transportni sustav (uvoz plina, ulaz iz podzemnog skladišta plina, ulaz domaće proizvodnje, ulaz iz UPP postrojenja te ulaz iz transportne mreže kojom upravlja drugi operator) mjernim uređajem ili uzorkovanjem. Mrežna pravila (Snam Rete Gas, 2003) definiraju učestalost mjerenja (kontinuirano, diskontinuirano mjesečno ili kvartalno), način mjerenja (jedan ili dva plinska kromatografa, analiza u laboratoriju, poseban mjerni uređaj) te način izračuna dnevne gornje ogrjevne vrijednosti plina. U slučaju da neki od parametara odstupa od propisanih, mjerenja se mogu provoditi i češće.

Za točke isporuke plina gornja ogrjevna vrijednost mjeri se u specifičnim mjernim točkama u skladu s metodologijom homogenih zona. U tim točkama mjerenje se provodi kontinuirano, plinskim kromatografima, a dnevna gornja ogrjevna vrijednost je prosjek svih mjerenja tijekom tog dana.

U Prilogu 11/B Mrežnih pravila (Snam Rete Gas, 2003) propisani su zahtjevi kromatografa i analizatora kvalitete. Kromatograf mora izvršiti najmanje četiri analize na sat te je koncentracija svake komponente normalizirana na 100 i zaokružena na tri decimalna mjesta. Kalibracija uređaja trebala bi se izvoditi automatski, poželjno na dnevnoj bazi, ali obavezno najmanje jednom tjedno (obično između 6 i 8 sati ujutro). Kalibracija se smatra valjanom ako je, uspoređujući je s prethodnom kalibracijom, postotak devijacije vremena odziva i vremena retencije između 4 i 10%. Analizator kvalitete mora biti u mogućnosti izvršiti barem jedno mjerenje u minuti. Ako je proizvođač analizatora to omogućio,

kalibracija je automatska s tim da proizvođač uspostavlja frekvenciju. No, operatoru transportnog sustava omogućeno je programiranje početnog vremena kalibracije.

Operator transportnog sustava odgovoran je za svaku mjernu točku (ulaz i izlaz iz transportnog sustava) za pravodobno i pouzdano mjerenje parametara kvalitete prirodnog plina i gornje ogrjevne vrijednosti te za daljinsko očitavanje izmjerenih vrijednosti i njihovu primjenu. Operator je dužan provoditi kontrolu i periodično umjeravanje mjernih uređaja, sukladno zakonskim propisima i normama.

Mjerni uređaji kojima se provodi mjerenje kvalitete plina mogu biti u vlasništvu operatora transportnog sustava ili u vlasništvu treće osobe. Kada operator transportnog sustava nije vlasnik mjernog uređaja za mjerenje parametara kvalitete plina, on se koristi izmjerenim podacima, ali uz uvjet da vlasnik uređaja svake godine do 31. listopada operatoru transportnog sustava napismeno dostavi izjavu u kojoj se navodi da su odgovarajuće provjere i periodične kalibracije proizvoda provedene u skladu s važećim zakonodavstvom. Uz to, vlasnik uređaja dužan je dostaviti i dokumentaciju koja prikazuje razloge zbog kojih uređaj nije bio u mogućnosti mjeriti u svakom trenutku protekle plinske godine i stanja popravljivanja mjernih uređaja na datum 30. rujna prethodne plinske godine. U slučaju da vlasnik mjernog uređaja ne ispuni svoje obveze, operator transportnog sustava prestaje koristiti te uređaje, tu mjernu točku oprema vlastitim mjernim uređajima za utvrđivanje kvalitete prirodnog plina te se služi podacima koje daje taj uređaj.

Dnevno određivanje gornje ogrjevne vrijednosti plina u mjernoj točki smatra se ispravnim, ako je za određeni plinski dan dostupno najmanje 12 satnih mjerenja u tom danu, čak i ako nisu uzastopna. Satnu gornju ogrjevnu vrijednost prirodnog plina u nekoj točki smatra se ispravnom ako je ispravna barem polovica obavljenih mjerenja u tom satu (Snam Rete Gas, 2003). Na kraju dana računa se dnevni sastav i dnevna ogrjevna vrijednost.

U slučaju da za točku ulaza nije bila dostupna dnevna ogrjevna vrijednost za taj dan, uzima se posljednja ispravno izmjerena vrijednost za tu istu točku. Ako nije dostupna dnevna ogrjevna vrijednost u mjernoj točki homogene zone isporuke, za taj podatak uzima se vrijednost iz točke alternativne homogene zone isporuke za tu zonu za taj isti plinski dan. Ako se dogodi da nije moguće odrediti alternativnu homogenu zonu isporuke, za podatak o dnevnoj ogrjevnoj vrijednosti uzima se mjesečna prosječna vrijednost iz prethodnog mjeseca za tu homogenu zonu.

Na kraju mjeseca iz dnevnih ogrjevnih vrijednosti računaju se mjesečni podaci, odnosno prosječna mjesečna ogrjevna vrijednost i mjesečna energija.

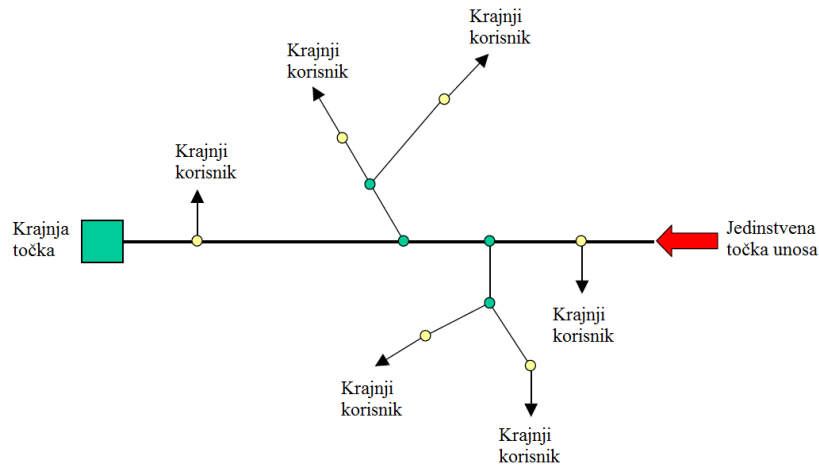
Snam Rete Gas na svojoj web stranici objavljuje prosječne mjesečne ogrjevne vrijednosti prirodnog plina za svaku točku preuzimanja plina unazad 12 mjeseci te za svaku točku isporuke popis pripadajućih homogenih zona isporuke i srednje ogrjevne vrijednosti prirodnog plina, za prethodni i tekući mjesec. Uz to, zapisnik, koji korisnicima transportnog sustava objavljuje operator transportnog sustava, mora sadržavati podatke o broju dana u kojima nije bila raspoloživa dnevna utvrđena ogrjevna vrijednost plina te na koji je način onda bila određena.

3.1.3. Metodologija homogenih zona isporuke

Rezolucijom 75/07 (Autorità per l'energia elettrica e il gas, 2007) Agencija za električnu energiju i plin definirala je metodologiju kojom je Italija podijeljena na tzv. naplatna područja, odnosno homogene zone isporuke. Homogene zone isporuke uvedene su jer je plin koji se transportira sustavom različitog podrijetla, a točke preuzimanja i isporuke plina nisu sve opremljene plinskim kromatografima za analizu sastava plina. Homogena zona isporuke predstavlja dio transportne plinske mreže u kojem je srednja mjesečna gornja ogrjevna vrijednost isporučenog plina jednaka na svim mjestima isporuke, odnosno da razlika u gornjoj ogrjevnoj vrijednosti te zone u odnosu na susjednu zonu ne prelazi $\pm 2\%$. Ako bi došlo do toga da je razlika ogrjevnih vrijednosti susjednih zona veća od 2%, preračunavaju se granice pojedine zone. Dakle, zbog dinamike transporta plina, granice homogenih zona su promjenjive te se najčešće poklapaju sa specifičnim točkama mreže kao što su to ulazne točke sustava, plinski čvorovi i točke preuzimanja plina.

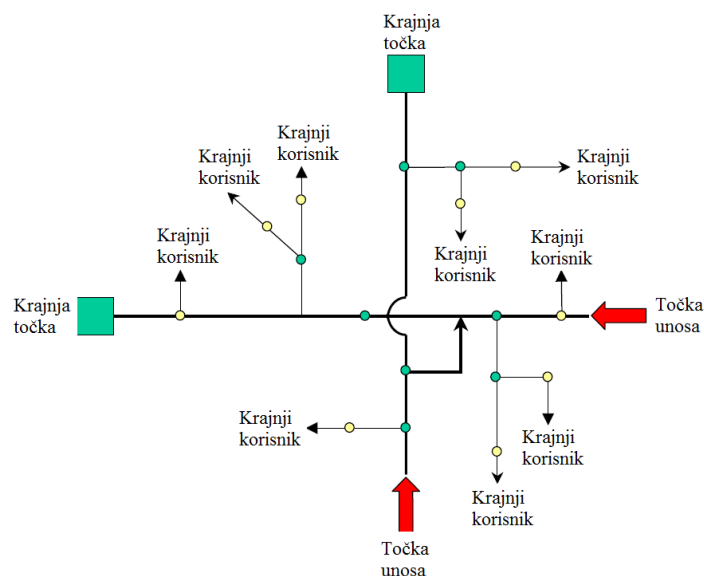
Postoje tri tipa homogenih zona isporuke (Autorità per l'energia elettrica e il gas, 2007):

1. Homogena zona isporuke sa strukturom stabla i jednom ulaznom točkom – dionica plinovoda koja opskrbljuje jednog ili više korisnika; protok plina je jednosmjernan i ima samo jednu ulaznu točku. U slučaju da do krajnjeg korisnika vodi manji plinovod, on nikako ne smije činiti petlju.



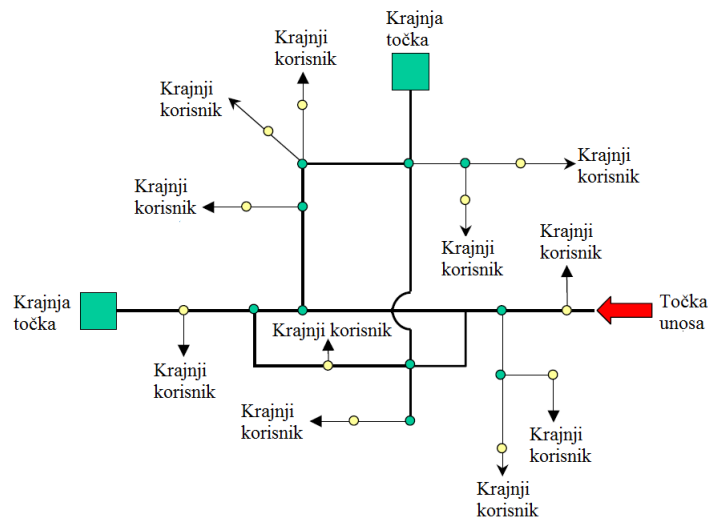
Slika 3-2. Homogena zona isporuke sa strukturom stabla i jednom ulaznom točkom (Autorità per l'energia elettrica e il gas, 2007)

2. Homogena zona isporuke sa strukturom stabla i dvije ulazne točke – tip strukture stabla kao prethodni, no ulaz plina obavlja se u dvije različite ulazne točke.



Slika 3-3. Homogena zona isporuke sa strukturom stabla i dvije ulazne točke (Autorità per l'energia elettrica e il gas, 2007)

3. Homogena zona isporuke sa strukturom petlje i jednom ulaznom točkom – dio plinske mreže u kojoj postoji jedna ili više petlji radi opskrbe korisnika i u uvjetima prekida protoka u određenim granama mreže, transportom plina iz više pravaca. Sustav se može napajati preko jedne ili dvije ulazne točke.



Slika 3-4. Homogena zona isporuke sa strukturom petlje i jednom ulaznom točkom (Autorità per l'energia elettrica e il gas, 2007)

Metodologija definira i alternativne homogene zone isporuke kao zone s plinom slične ili iste kvalitete, uz uvjet da se u toj zoni srednja mjesečna gornja ogrjevna vrijednost i gustoća prirodnog plina ne razlikuju više od $\pm 0,5\%$, a sadržaj CO_2 i N_2 više od $\pm 10\%$. Parametri i vrijednosti koje mjeri plinski kromatograf alternativne homogene zone isporuke koriste se kada u homogenoj zoni isporuke referentni plinski kromatograf ne daje ispravne ili pouzdane dnevne podatke što može biti zbog kvara ili zastarjelosti prikupljenih podataka. Konačni izbor alternativnih homogenih zona i razloge za takav odabir donosi operator transportnog sustava na temelju vlastitog iskustva.

Uvođenjem ove metodologije omogućeno je umrežavanje više točaka preuzimanja i isporuke plina nekog geografskog područja u jednu zonu kojom se transportira plin jednake ogrjevnosti te se na taj način ne mora mjeriti kvaliteta plina u svakoj točki preuzimanja i isporuke, već samo u onim specifičnim koje određuje operator transportnog sustava.

Transportni sustav Italije podijeljen je na 260 homogenih zona isporuke u kojima se mjeri kvaliteta plina sa 193 plinska kromatografa koji su u vlasništvu Snam Rete Gasa i 75 kromatografa u vlasništvu krajnjih potrošača (Casola, 2019).

3.2. Mađarska

3.2.1. Opis transportnog sustava

Transport prirodnog plina u Mađarskoj traje već 70 godina. Operator mađarskog transportnog sustava je tvrtka FGSZ Földgázszállító Zrt., članica MOL grupe, koja je jedan od značajnih operatora transportnog sustava u Europi.

Mađarska trenutno posjeduje plinsku infrastrukturu koja zadovoljava umjereno padajuću stopu potrošnje prirodnog plina. Protekle su desetljeća provedene brojne regulatorne promjene i infrastrukturna ulaganja zbog čega se razvio model diversificirane opskrbe plinom. Pokazatelj toga jest činjenica da u mađarskom transportnom sustavu postoji čak 5 ulaza na interkonekcijskim stanicama i 16 ulaza iz domaće proizvodnje plina. Izlaz plina iz transportnog sustava odvija se kroz 5 interkonekcijskih točaka prema Ukrajini, Slovačkoj, Hrvatskoj, Srbiji i Rumunjskoj

Plinovodi su projektirani i izrađeni tako da tvore čvorišta koja povezuju veće plinovode i na taj način omogućuju preraspodjelu količina plina ovisno o potrebama transporta. Na mađarskom transportnom sustavu postoji 17 glavnih plinskih čvorišta koja su raspodijeljena duž mreže (FGSZ, 2019d).



Slika 3-5. Plinski transportni sustav Mađarske (FGSZ, 2019b)

3.2.2. Mjerna oprema

Mjerenje količine plina i kontrola kvalitete plina u transportnom sustavu obuhvaćaju mjerenja na ulazima i izlazima iz sustava. Operator transportnog sustava mora upravljati uređajima za mjerenje i kontrolu kvalitete te osigurati dokumentaciju o mjernoj točnosti, a sva oprema mora biti u skladu s odgovarajućim mađarskim standardima i specifikacijama. Također, operator mora svakodnevno upravljati vlastitom potrošnjom, odstupanjima i greškama mjerenja, gubitcima prilikom transporta te određivati učestalost mjerenja na pojedinim točkama.

Za izračun isporučenih količina plina, ovisno o volumenu plina, temperaturi, tlaku i kemijskom sastavu, koriste se različita mjerila protoka (FGSZ, 2019c). Mjereni podaci, zajedno s podacima o tlaku, temperaturi i sastavu plina, šalju se u računalo za mjerenja protoka i dalje u računalni sustav za nadzor, mjerenje i upravljanje sustavom.

Kvaliteta plina mjeri se kontinuirano terenskim plinskim kromatografom, a kontrola i potvrđivanje kvalitete obavljaju se u akreditiranom laboratoriju. Plin se uzorkuje svake 4 minute kako bi se odredio precizan sastav smjese prirodnog plina, a kromatografi moraju osigurati satne i dnevne prosjeke parametara kvalitete prirodnog plina.

Sukladno mađarskim propisima, kromatografi trebaju biti postavljeni na svakom ulazu u transportni sustav, bez obzira na kapacitet protoka, zatim u svakoj točki sustava gdje postoji mogućnost miješanja dvaju ili više tokova plina. Uz to, kromatografi se instaliraju i na mjernim interkonekcijskim izlaznim stanicama te svim izlazima iz transportnog sustava s kapacitetom većim od 100 000 m³/h. Kromatografe je potrebno postaviti i na točkama isporuke plina velikim potrošačima, kao što su elektrane ili neki drugi industrijski potrošači. Obavezno je i za svaki instalirani kromatograf postaviti i njegov zamjenski kromatograf u nekoj drugoj točki koji će omogućiti pomoćno mjerenje istog plina u slučaju kvara primarnog kromatografa. Poštujući tu metodologiju, na mađarskom je transportnom sustavu trenutno ugrađeno 75 kromatografa za mjerenje 171 toka plina (FGSZ Földgázszállító Zrt, 2019a).

Prema Prilogu III. iz Etičkog kodeksa (Szabályzati Bizottság, 2019), sustavi pomoću kojih se plin otprema s plinskih stanica dalje u sustave opskrbe moraju udovoljavati zahtjevima koji su navedeni u standardu MSZ EN 1776. Između ostalog, ti zahtjevi propisuju da se

sastav i karakteristike kvalitete prirodnog plina određuju plinskom kromatografijom u skladu sa sljedećim standardima:

- ISO 10715 - Prirodni plin. Upute za uzorkovanje prirodnog plina.
- ISO 6974 - Prirodni plin. Određivanje sastava prirodnog plina s određenom nesigurnošću plinskom kromatografijom.
- ISO 6976 - Prirodni plin. Izračun ogrjevnosti, gustoće, relativne gustoće i Wobbeovog indeksa iz sastava plina.

Zahtjevi za preciznošću nalažu da ponovljivost mjerenja ogrjevnosti i relativne gustoće mora biti unutar 0,1% raspona pri radnoj temperaturi od -10 do + 50°C.

U svrhu preciznosti i ponovljivosti, mjerna oprema svaki se dan kalibrira. Točnost mjerne opreme provodi organizacija akreditirana za tu aktivnost. Korisnik sustava ili njegov predstavnik ili povezani operator sustava s valjanom rezervacijom kapaciteta može u bilo kojem trenutku od operatora transportnog sustava pismeno zatražiti provjeru mjerne opreme te ima pravo i sudjelovati u umjeravanju i provjeri. Operator transportnog sustava dužan mu je nakon provedenog umjeravanja i provjere poslati izvješće o rezultatima.

Ako se tijekom kontrole točnosti primijeti da je došlo do kvara plinskog kromatografa, za mjerne podatke uzimaju se podaci zamjenskog kromatografa. Ukoliko to nije moguće zbog nepostojanja zamjenskog kromatografa, podaci se određuju analizom u akreditiranom laboratoriju.

U slučaju neispravnosti mjerne opreme, količina prirodnog plina koja je isporučena određuje se na jedan od sljedećih načina, prema dogovoru ugovornih strana:

- umjeravanje i provjera neispravne mjerne opreme uzimajući u obzir utvrđenu pogrešku, ispravljenu na nultu pogrešku,
- na temelju izmjerene količine plina u razdoblju slično onome u kojem je mjerna oprema bila ispravna,
- ako postoji, na temelju drugog mjernog uređaja koji ima isti protok plina i djeluje neovisno o neispravnom uređaju.

Ako trajanje pogrešnog mjerenja nije poznato, za trajanje pogrešnog mjerenja uzima se ukupno vrijeme proteklo od posljednjeg obračunskog perioda zaključenog izvještajem.

Operator transportnog sustava dužan je popraviti ili zamijeniti pokvareni ili netočni mjerni uređaj bez odgađanja te ponovo omogućiti prijenos točnih izmjerenih podataka.

3.2.3. Mjerenje kvalitete prirodnog plina

Parametri koji definiraju kvalitetu plina su: koncentracija pojedinih komponenti, relativna gustoća, donja i gornja ogrjevna vrijednost te Wobbeov indeks.

Kvaliteta prirodnog plina zadovoljavajuća je ako:

- ispunjava propise iz priloga br.11 Vladine Uredbe br. 19/2009 o provedbi Zakona o opskrbi plinom br. XL iz 2008. godine,
- ispunjava propise iz standarda MSZ 1648,
- ogrjevna vrijednost miješanog prirodnog plina nakon napajanja ne odstupa u omjeru većem od $\pm 5\%$ od prosječne ogrjevne vrijednosti objavljene u Pravilniku o obračunu kvalitete prirodnog plina.

U slučaju da gornja ogrjevna vrijednost plina na ulazu u transportni sustav odstupa za $\pm 5\%$ od prosjeka prema hidrauličkoj analizi operatora transportnog sustava, operator je dužan pismenim putem obavijestiti proizvođača plina kako bi riješio nesklad kvalitete plina.

Ako dođe do kratkoročnih promjena u kvaliteti plina, operator transportnog sustava dužan je obavijestiti izravne korisnike priključene na mrežu i operatore skladišta plina na čije radne procese može utjecati promjena kvalitete plina.

Operator transportnog sustava treba u informativne svrhe u Pravilniku o obračunu kvalitete prirodnog plina (*mađ. Minőség Elszámolási Rendben, MER*) objavljivati godišnje prosječne ponderirane ogrjevne vrijednosti plina za pojedine ulaze i izlaze iz transportnog sustava (godišnji prosjek dnevnih prosječnih ogrjevnih vrijednosti ponderiran s dnevnim količinama) i to za razdoblje od 1. siječnja do 31. prosinca, a objavljuje se najkasnije 15. veljače.

Vežano za distribucijske sustave, operator transportnog sustava posjeduje mjerne uređaje na izlazima iz transportnog sustava, što su istovremeno i ulazi u distribucijski sustav, te je dužan davati dnevne informacije i operatoru povezanog sustava izdati potvrdu o kvaliteti plina.

Za mjesta gdje je na transportni sustav priključen sustav podzemnog skladišta, operator transportnog sustava elektronskim putem svaki sat dostavlja skladišnom operatoru podatke o preuzetim/isporučenim količinama plina te svaki dan podatke o osnovnim prosječnim dnevnim vrijednostima parametara kvalitete plina. Ako je sezona utiskivanja plina u skladište, operator transportnog sustava dužan je operatoru skladišta izdati certifikat o kvaliteti utisnutog plina. I obrnuto, ako je sezona povlačenja plina iz skladišta, taj certifikat za povučeni plin operator skladišnog sustava izdaje transportnom.

Dnevna količina energije sadržane u prirodnom plinu u transportnom sustavu dobiva se zbrajanjem satnih volumena pomnoženih sa satnim prosječnim ogrjevnim vrijednostima izraženim u kWh za normalno referentno stanje: referentna temperatura mjerenja je 0°C, a izgaranja 25°C te je tlak 101 325 Pa. Dobivena vrijednost zaokružuje se na najbliži cijeli broj.

Za bilo koje razdoblje duže od jednog dana, ukupna količina energije zbroj je dnevnih količina energije za isto to razdoblje.

Na kraju, na temelju podataka mjernih uređaja, a najkasnije do 15-og u mjesecu, stvara se konačni mjesečni obračun za zaključeni protekli plinski mjesec te operator transportnog sustava objavljuje zapisnik o količinama prirodnog plina koje su korisnici unijeli ili preuzeli iz sustava te izdaje potvrdu o kvaliteti plina za svaki ulaz i izlaz.

3.3. Zbirni pregled propisanih parametara standardne kvalitete prirodnog plina

Provodeći usporednu analizu kvalitete plina u pojedinim susjednim zemljama, jasno je bilo vidljivo kako se rasponi propisanih parametara razlikuju od zemlje do zemlje što otežava slobodan i nesmetan transport plina preko interkonekcijskih točaka.

U tablici 3-1. prikazan je zbirni pregled propisanih parametara standardne kvalitete plina u RH i susjednim zemljama. Kako bi se podatke moglo uspoređivati, bilo je vrlo bitno da su svi podaci u tablici dani za iste referentne uvjete. Uzeti su referentni uvjeti za RH, odnosno temperatura mjerenja 15°C i temperatura izgaranja 15°C. U Italiji i Mađarskoj propisana kvaliteta plina dana je za iste referentne uvjete stoga te podatke nije bilo potrebno preračunavati. U Austriji i Sloveniji referentna temperatura mjerenja je 0°C, a referentna temperatura izgaranja 25°C pa su podaci preračunati prema normi „HRN EN ISO 13443 – Prirodni plin - Standardni referentni uvjeti“.

Uspoređivani su rasponi propisanih parametara za zemlje iz susjedstva u odnosu na RH. U tablici su korištene kratice RH – Republika Hrvatska, AU – Austrija, IT – Italija, MAĐ – Mađarska te SLO – Slovenija. Crvenom bojom osjenčani su parametri koji su vrijednosti takvih da se ne uklapaju u propisane parametre kvalitete plina u RH, a zelenom bojom oni koji se uklapaju. Jednostavno rečeno, ako bi došlo do toga da izmjereni parametri kvalitete plina koji se uvozi u RH ne odgovaraju propisanima, čak i crveno osjenčani, takav plin neće biti prihvaćen u transportni sustav RH iako odgovara standardnoj kvaliteti koju propisuje zemlja iz koje se uvozi. Dakle, iznimno je važno pratiti sve parametre kvalitete plina, a posebno kritične parametre osjenčane crvenom bojom.

Tablica 3-1. Zbirni pregled propisanih parametara standardne kvalitete prirodnog plina u RH i susjednim zemljama

PARAMETAR			RH	AU	IT	MAĐ	SLO
Kemijski sastav (mol%)							
Metan	C ₁	min.	85	89,7	Prihvatljive vrijednosti povezane s prihvatljivim rasponom Wobbeovog indeksa.		
Etan	C ₂	max	7	6,3			
Propan	C ₃	max	6 *	2,1*			
Butan	C ₄	max.					
Pentan	C ₅	max.					
Heksan	C ₆₊	max.				1,00 *	
Dušik	N ₂	max.		2,1	5,00		
Kisik	O ₂	max.	0,001	0,00	0,6	0,02	0,02
Ugljični dioksid	CO ₂	max.	2,5	1,575	3		2,5
Inertni plinovi	N ₂ +CO ₂	max.	7				
Sadržaj sumpora							
Sumporovodik	H ₂ S	max.	5	10	6,6	20	5
Merkaptani	RSH	max.	6	6	15,5	5	6
Ukupni sumpor	S	max.	30	105	150	100	30
Gornja ogrjevna vrijednost (kWh/m³)	Hg	min.	10,28	10,15	9,63	8,61	10,15
		max.	12,75	12,15	12,58	12,58	12,14
Donja ogrjevna	Hd	min.	9,25			7,76	

vrijednost (kWh/m³)		max.	11,47			11,34	
Gornji Wobbeov indeks (kWh/m³)	W _g	min.	12,75	12,62	13,14	12,68	13,08
		max.	15,81	14,89	14,54	15,21	14,89
Donji Wobbeov indeks (kWh/m³)	W _d	min.	11,48		13,14		
		max.	14,23		14,54		
Relativna gustoća	d	min.	0,56		0,5548		0,56
		max.	0,70		0,8		0,7
Točka rosišta							
Ugljikovodika	HC DP	max.	-2 (pri 70 bar)	0 (između 41,2 i 68,6 bar)	0 (između 1 i 70 bara)	4 (pri tlaku od 40 bara)	0 (između 1 i 70 bara)
Vode	H ₂ O DP	max.	-8 (pri tlaku od 70 bar)	-8 (pri 39,2 bara)	-5 (pri 70 bara)		-8 (pri 40 bara)
Temperatura plina (°C)	T	min.			3		
		max.		42	50		42

* - i viši ugljikovodici

4. KROMATOGRAFSKI SUSTAV U REPUBLICI HRVATSKOJ

4.1. Razvoj implementacije kromatografskog sustava

Plinacrovim projektom „Sustav mjerenja i prikupljanja podataka o kvaliteti plina u plinskom transportnom sustavu (mjerni sustav)” nastojalo se uskladiti hrvatsku regulativu s regulativom Europske unije. Zbog toga je došlo do zamjene postojećeg sustava mjerenja kvalitete plina s novim, kromatografskim sustavom, koji je uobičajen na drugim europskim otvorenim tržištima prirodnog plina.

Kao što je već tumačeno i viđeno u praćenju parametara kvalitete plina u susjednim zemljama, cilj uvođenja novog kromatografskog sustava jest mogućnost dobivanja satnih i dnevnih ogrjevnih vrijednosti koje se koriste u svim obračunima količine plina/energije na ulazima i izlazima iz transportnog sustava, odnosno unaprjeđenje načina izračuna energije plina isporučenog iz transportnog sustava. Također, osiguran je i nadzor ispravnosti rada uređaja u realnom vremenu te provjera i validacija rezultata analiza.

Prema Desetogodišnjem planu razvoja plinskog transportnog sustava Republike Hrvatske 2017.-2026. (Plinacro, 2017b), projekt je podijeljen u dvije faze provedbe.

Prvom fazom projekta koja je završena tijekom 2016. godine postojeći sustav mjerenja i prikupljanja podataka za obračun transporta nadograđen je na način da se, uz već postojeće svakodnevno prikupljanje podataka o ostvarenim volumnim protocima plina na ulazima i izlazima transportnog sustava, u središnji informacijski sustav kontinuirano prenose i podaci iz plinskih kromatografa. U drugoj fazi nadogradnje sustava za utvrđivanje kvalitete plina, na ulazima plina u transportni sustav ugrađena je dodatna oprema: procesni analizatori udjela sumpornih spojeva, procesni analizatori točke rosišta vode i ugljikovodika te procesni analizatori udjela kisika. Na taj je način omogućeno mjerenje ostalih parametara kvalitete plina koji se ne mogu mjeriti plinskim kromatografima.

Prilikom odabira uređaja, osnovna potreba bila je da uređaji mogu potpuno automatski, prema unaprijed određenom rasporedu, uzimati uzorke plina i obavljati odgovarajuća mjerenja, obrađivati i pohranjivati rezultate mjerenja, te imati sposobnost komunikacijskog povezivanja s centralnim sustavom.

Osnovni dijelovi sustava daljinskog očitavanja mjernih podataka su lokalni koncentratori podataka koji su instalirani na tehnološkim postrojenjima, mjerno redukcijским stanicama i mjerno regulacijskim čvorovima te centralni poslužitelji podataka na kojima je instalirana programska aplikacija GEMA za nadzor i administraciju sustava, te obradu i prezentaciju prikupljenih podataka (Brestovec i dr., 2008).

GEMA funkcionira kao internetski poslužitelj te omogućuje korisnicima pristup podacima s postojećih uredskih računala povezanih u intranet pomoću web preglednika. Neke od osnovnih korisničkih funkcija koje omogućuje aplikacija GEMA su:

- automatski i ručni dohvat podataka,
- pregled satnih / dnevnih / mjesečnih / godišnjih dijagrama potrošnje za pojedino mjerno mjesto ili izabranu skupinu mjernih mjesta,
- pregled arhivskih i trenutačnih procesnih podataka (mjerjenja, statusi, alarmi) za pojedino mjerno mjesto,
- pregled kronologije alarma, događaja na mjernim uređajima,
- generiranje dnevnih i mjesečnih izvješća za pojedino mjerno mjesto ili izabranu skupinu mjernih mjesta,
- alarmiranje i obavješćavanje dežurnih službi putem GSM/SMS poruka i elektroničke pošte,
- API programski priključak za razmjenu podataka s drugim informacijskim sustavima (Web Service, XML),
- alat za pretraživanja po podatkovnoj bazi (Excel ADD-IN),
- alat za administraciju programske opreme GEMA (Brestovec i dr., 2008).

Unutar GEMA-e je TeleReading sustav koji služi kao središnji sustav s aplikacijom i bazom podataka u kojem se prihvaćaju, obrađuju, pohranjuju i čuvaju svi rezultati mjerenja obujma plina te rezultati mjerenja i statusa procesnih uređaja za utvrđivanje kvalitete prirodnog plina (Zečević i dr., 2018). U centralnom dijelu TeleReading sustava omogućeno je i izračunavanje fizikalnih svojstava u ovisnosti o bilo kojim referentnim uvjetima podržanim normom HRN EN ISO 6976. Osim toga, TeleReading sustav sadrži i niz validacijskih funkcija koje vrše automatske provjere pristiglih, kao i naknadno proračunatih podataka, te ukazuju na podatke koji odstupaju od unaprijed definiranih pravila. Svi podaci prolaze kroz složeni sustav validiranja pri čemu se provodi čitav niz postupaka kontrole točnosti i vjerodostojnosti.

Uz sve to, planirana je i nadogradnja informatičkog sustava čime će se omogućiti javna objava podataka o ogrjevnoj vrijednosti i drugim bitnim parametrima transportiranog plina u realnom vremenu i obliku pogodnom za jednostavno korištenje.

4.2. Odabir mjesta ugradnje kromatografa

Postavljanje kromatografa uz svako mjerilo protoka, iako je tehnički najbolje rješenje, ipak se ne provodi jer je trošak opremanja plinskim kromatografom prevelik u odnosu na kapacitet i količinu plina koje se na njima mjere. Zbog toga se u praksi za izračun energije koristi rezultat analize plina uzorka uzetog na nekom drugom mjestu. Pri tome je obavezno osigurati da mjesto uzimanja uzorka i mjesto mjerenja obujma pripadaju jednoj struji plina u plinovodnoj mreži te da između ta dva mjesta na mreži nema miješanja plina iz različitih izvora.

Određivanje relevantnog kromatografskog uzorka za pojedini priključak provodi se na temelju:

- strukture mreže plinovoda i položaja priključka u odnosu na mjesta miješanja plina i u odnosu na najbliže mjesto uzorkovanja;
- poznavanja tehničko-operativnih obilježja protoka plina koja su operatoru transportnog sustava dostupna kao izravno mjerene veličine kroz sustav daljinskog nadzora i upravljanja plinskom mrežom (SCADA) te kao rezultat izračuna računalnog hidrauličkog modela transportnog sustava u realnom vremenu. To su prvenstveno smjerovi i iznosi protoka plina kroz pojedine segmente mreže te sastav i kvaliteta plina iz različitih izvora na ulazima u transportni sustav.

Kako bi se odabrala mjesta na kojima će se ugraditi kromatografi, najprije su provedene hidrauličke simulacije različitih scenarija protoka i opskrbe plinom u hrvatskom transportnom sustavu te su na te scenarije primijenjene mađarska i talijanska metodologija mjerenja i implementacije kromatografskog sustava. Razmotren je broj potrebnih kromatografa prema svakoj metodologiji te se ispostavilo da bi provedbom talijanske metodologije bio potreban nešto manji broj kromatografa koje treba instalirati. Nakon toga provedena je financijska analiza investicijskih ulaganja te se ispostavilo da su investicije talijanske metodologije homogenih zona znatno niže od investicija koje bi bile potrebne kada bi se primijenila mađarska metodologija čvornih točaka sustava. No, unatoč tome,

odabrana je mađarska tehnologija jer hrvatska mreža plinovoda nije tako gusta kao talijanska pa je bilo teže talijansku metodologiju primijeniti na hrvatski sustav.

U skladu s preporukama odabira mjesta i primjenom mađarske metodologije, u Hrvatskoj se plinskim kromatografima kontinuirano mjeri i kontrolira sastav i fizikalna svojstva plina na:

- svim lokacijama ulaza plina u transportni sustav iz postrojenja za proizvodnju plina kapaciteta većeg od 100.000 kWh/h;
- svim interkonekcijama s transportnim sustavima susjednih država;
- svim čvornim lokacijama na transportnom sustavu na kojima se miješa plina iz dva ili više tokova. Oprema se ugrađuje na način da se jednim uređajem utvrđuje sastav plina u svim ulaznim i izlaznim tokovima plina;
- izlaznim mjerno-redukcijskim stanicama s kapacitetom isporuke većim od 1.000.000.000 kWh (1 TWh) godišnje i preko kojih se plin isporučuje krajnjim kupcima osjetljivim na promjene u kvaliteti plina kao što su termoelektrane i procesna postrojenja;
- izlaznim mjerno-redukcijskim stanicama s kapacitetom isporuke većim od 1.000.000.000 kWh (1 TWh) godišnje i preko kojih se plin isporučuje u distribucijske sustave (Jovanovac i dr., 2017).

Iznimno, za postojeće ulaze plina u transportni sustav iz domaće proizvodnje kapaciteta manjeg od 20.000 kWh/h za koje su periodičkim uzorkovanjem evidentirani stabilni parametri sastava i ogrjevne vrijednosti, utvrđivanje kvalitete plina obavlja se ručnim uzimanjem uzorka plina i laboratorijskom analizom uzorka (Plinacro, 2019e).

Na plinskim čvorovima na kojima je moguće miješanje plina iz različitih izvora ugrađeni su kromatografi koji imaju mogućnost utvrđivanja parametara kvalitete plina za više tokova plina, što je povećalo broj mjesta uzorkovanja plina. U odnosu na dosadašnji sustav sa 26 lokacija za ručno uzorkovanje plina, korištenjem 30 ugrađenih kromatografa parametri kvalitete prate se na ukupno 47 mjesta uzorkovanja (Plinacro, 2019e).

4.3. Zakonska regulativa

Hrvatski zakoni i pravilnici koji su modificirani prema europskim propisima, a koji se primjenjuju za gospodarenje i transport plina su: Zakon o energiji, Zakon o tržištu plina, Opći uvjeti opskrbe plinom te Mrežna pravila transportnog sustava.

Mrežnim pravilima transportnog sustava (Plinacro, 2018) te Izmjenama i dopunama Mrežnih pravila transportnog sustava (Plinacro, 2019c), između ostalog, uređuju se i mjerna pravila, odnosno pravila korištenja podataka o kvaliteti i ogrjevnim vrijednostima za izračun energije isporučenog plina na izlazima transportnog sustava. U Mrežnim pravilima definirane su obveze i prava operatora transportnog sustava, korisnika transportnog sustava i drugih sudionika vezane za poštivanje standardne kvalitete plina te postupci u slučaju odstupanja od standardne kvalitete.

Prema Mrežnim pravilima mjesto uzorkovanja je lokacija uzorkovanja plina iz plinovoda, na kojoj je ugrađen mehanizam za uzorkovanje plina u svrhu utvrđivanja sastava i kvalitete plina. Sukladno članku 106. Mrežnih pravila transportnog sustava, operator transportnog sustava određuje lokacije mjesta uzorkovanja plina na način da se za svaki priključak određuje više relevantnih mjesta uzorkovanja.

Primarno relevantno mjesto uzorkovanja za pojedini priključak u promatranom danu je ono mjesto uzorkovanja koje je na transportnom sustavu smješteno uzvodno ili nizvodno na plinovodu najbliže promatranom priključku. U slučaju kada podaci sa primarnog relevantnog mjesta uzorkovanja nisu dostupni ili su neispravni, za utvrđivanje kvalitete plina i ogrjevne vrijednosti za izračun isporučene energije plina privremeno se koristi podatak o utvrđenoj kvaliteti plina sa prvog raspoloživog i ispravnog zamjenskog mjesta uzorkovanja.

Operator transportnog sustava na internetskoj stranici objavljuje i redovito ažurira:

- popis svih mjesta uzorkovanja iz stavka 2. ovog članka,
- popis svih priključaka s pridruženim primarnim i zamjenskim relevantnim mjestima uzorkovanja te
- pravila korištenja podataka o kvaliteti plina i ogrjevnim vrijednostima za izračun energije isporučenog plina, utvrđenima na mjestima uzorkovanja.

Članak 42. Mrežnih pravila određuje da operator transportnog sustava kvalitetu prirodnog plina prati vlastitim sustavom za praćenje, bez obzira na vlasništvo mjerne opreme te na internetskoj stranici objavljuje podatke o parametrima kvalitete plina i to na sljedeći način:

- svakog trećeg radnog dana nakon isteka polumjesečnog razdoblja objavljuju se, za sva mjesta uzorkovanja utvrđeni parametri kvalitete plina za polumjesečno razdoblje, i to:
 - za prvo polumjesečno razdoblje: srednje dnevne vrijednosti parametara utvrđenih u 15. danu u mjesecu
 - za drugo polumjesečno razdoblje: srednje dnevne vrijednosti parametara utvrđenih u zadnjem danu u mjesecu
- svakog radnog dana objavljuju se privremeni podatci o srednjoj dnevnoj ogrjevnoj vrijednosti za prethodni plinski dan za svaki izlaz iz transportnog sustava koji nije dio skupnog izlaza te količinski ponderiranu srednju dnevnu donju ogrjevnu vrijednost za svaki skupni izlaz iz transportnog sustava
- svakog trećeg radnog dana nakon isteka polumjesečnog razdoblja, objavljuju se privremeni podaci o količinski ponderiranoj srednjoj donjoj ogrjevnoj vrijednosti za polumjesečno razdoblje, za svaki izlaz iz transportnog sustava
- svakog šestog radnog dana u mjesecu za prethodni mjesec, za svaki izlaz iz transportnog sustava koji nije dio skupnog izlaza, objavljuju se konačni podaci o:
 - prosječnoj dnevnoj donjoj ogrjevnoj vrijednosti koja je korištena za izračun o isporučene energije plina, za svaki dan u prethodnom mjesecu,
 - količinski ponderiranoj srednjoj donjoj ogrjevnoj vrijednosti za razdoblje od prvog do petnaestog dana u mjesecu,
 - količinski ponderiranoj srednjoj donjoj ogrjevnoj vrijednosti za razdoblje od šesnaestog do posljednjeg dana u mjesecu,
 - količinski ponderiranoj srednjoj donjoj ogrjevnoj vrijednosti za cijeli prethodni mjesec
- svakog šestog radnog dana u mjesecu, za prethodni mjesec, za svaki skupni izlaz objavljuju se sljedeći konačni podaci:
 - količinski ponderirana srednja donja ogrjevna vrijednost za svaki dan u prethodnom mjesecu
 - količinski ponderirana srednja donja ogrjevna vrijednost za razdoblje od prvog do petnaestog dana u mjesecu

- količinski ponderirana srednja donja ogrjevna vrijednost za razdoblje od šesnaestog do posljednjeg dana u mjesecu
- količinski ponderirana srednja donja ogrjevna vrijednost za polumjesečno razdoblje, za svaki izlaz iz transportnog sustava koji nije dio skupnog izlaza te količinski ponderirana srednja dnevna donja ogrjevna vrijednost za svaki skupni izlaz iz transportnog sustava.

Člankom 99. propisano je da zakonita mjerila moraju udovoljavati mjeriteljskim propisima, biti ispitana, ovjerena, i označena propisanim oznakama. Ovjeravanje zakonitih mjerila obavlja ovlašteno tijelo za ovjeravanje. Također, operator transportnog sustava mora voditi evidenciju mjerne opreme, a evidencija sadrži podatke o mjestu ugradnje mjerne opreme, podatke o ugrađenom plinomjeru, podatke o ugrađenom korektoru ili računalu protoka, podatke o opremi za utvrđivanje kvalitete plina te podatke o mjernoj opremi u pričuvi.

Osim toga, obavezno je redovno ispitivanje i kontrola opreme za utvrđivanje kvalitete plina. Operator transportnog sustava dužan je opremu za utvrđivanje kvalitete prirodnog plina održavati u ispravnom stanju, a ispravno funkcioniranje opreme za utvrđivanje kvalitete plina osigurava dnevna automatska kalibracija koja se obavlja pomoću kalibracijskog plina. Na taj je način operator transportnog sustava odgovoran za pravodobno, pouzdano i točno utvrđivanje parametara kvalitete prirodnog plina.

U slučaju kada oprema za utvrđivanje kvalitete prirodnog plina nije u vlasništvu operatora transportnog sustava, operator transportnog sustava ima pravo zatražiti kontrolu opreme za utvrđivanje kvalitete prirodnog plina i sudjelovati u njenom provođenju.

Međunarodni standardi, odnosno europske norme vezane za kvalitetu plina preuzete su izvornom obliku i imaju status hrvatskih normi.

Automatsko uzorkovanje plina za analizu provodi se u skladu s normom „HRN EN ISO 10715 – Prirodni plin – Upute za uzorkovanje“ ili prema preporukama proizvođača mjerne opreme, ako norma nije primjenjiva. U normi su opisane tehnike uzorkovanja, materijali i oprema za uzorkovanje, metode uzorkovanja koje se koriste te sigurnosne mjere opreza.

Određivanje sastava prirodnog plina provodi se u skladu s normom „HRN EN ISO 6974 – Prirodni plin – Određivanje sastava s određenom nesigurnošću plinskom kromatografijom“. Norma se sastoji od 6 dijelova koji daju opće smjernice i opisuju

proračun sastava plina, izračun nesigurnosti molarnog udjela pojedine komponente, određivanje vodika, helija, kisika, dušika, ugljikovog dioksida i ugljikovodika do C₈ upotrebom dviju pakiranih kolona, zatim određivanje dušika, ugljikovog dioksida i C₁ do C₅ i C₆₊ ugljikovodika u laboratoriju i *on-line* sustavu za mjerenje upotrebom dviju ili *on-line* procesnoj primjeni upotrebom triju kolona. Zadnji dio opisuje određivanje vodika, helija, kisika, dušika, ugljikovog dioksida i C₁ do C₈ upotrebom triju kapilarnih kolona.

Izračun relativne gustoće i ogrjevne vrijednosti plina provodi se u skladu s normom „HRN EN ISO 6976 – Prirodni plin – Izračunavanje toplinske vrijednosti, gustoće, relativne gustoće i Wobbeove značajke iz sastava“. U normi su opisane metode prema kojima se izračunavaju donja i gornja ogrjevna vrijednost te Wobbeov indeks plina kada je poznat njegov sastav. Metode se mogu primjenjivati ili na molarnoj ili masenoj bazi (za bilo koji suhi prirodni plin) te na volumnoj bazi za prirodni plin koji sadrži barem 0,5 molarnog udjela metana.

Metanski broj izračunava se metodom u skladu s normom „HRN EN 16726 - Plinska infrastruktura - Kvaliteta plina - Grupa H“.

Sukladno Mrežnim pravilima transportnog sustava, standardni referentni uvjeti za sva mjerenja i izračune volumena i energije prirodnog plina su:

- za izračun volumena - temperatura plina od 288,15 K (15°C) i tlak 101,325 kPa (1,01325 bar aps)
- za izračun ogrjevne vrijednosti, energije i Wobbeovog indeksa - referentna temperatura izgaranja od 288,15 K (15°C).

Pretvorba vrijednosti na druge referentne uvjete provodi se uz faktore konverzije u skladu s normom „HRN EN ISO 13443 – Prirodni plin - Standardni referentni uvjeti“.

5. TEHNIČKE KARAKTERISTIKE KROMATOGRFSKOG SUSTAVA

Prema članku 35. Izmjena i dopuna Mrežnih pravila transportnog sustava (Plinacro, 2019c), oprema za utvrđivanje kvalitete plina sastoji se od plinskog procesnog kromatografa za određivanje kemijskog sastava plina, a može se sastojati i od opreme za mjerenje drugih parametara kvalitete plina, i to:

- procesnog analizatora točke rosišta vode,
- procesnog analizatora točke rosišta ugljikovodika,
- procesnog analizatora udjela sumpornih spojeva u plinu te
- analizatora koncentracije kisika u prirodnom plinu.

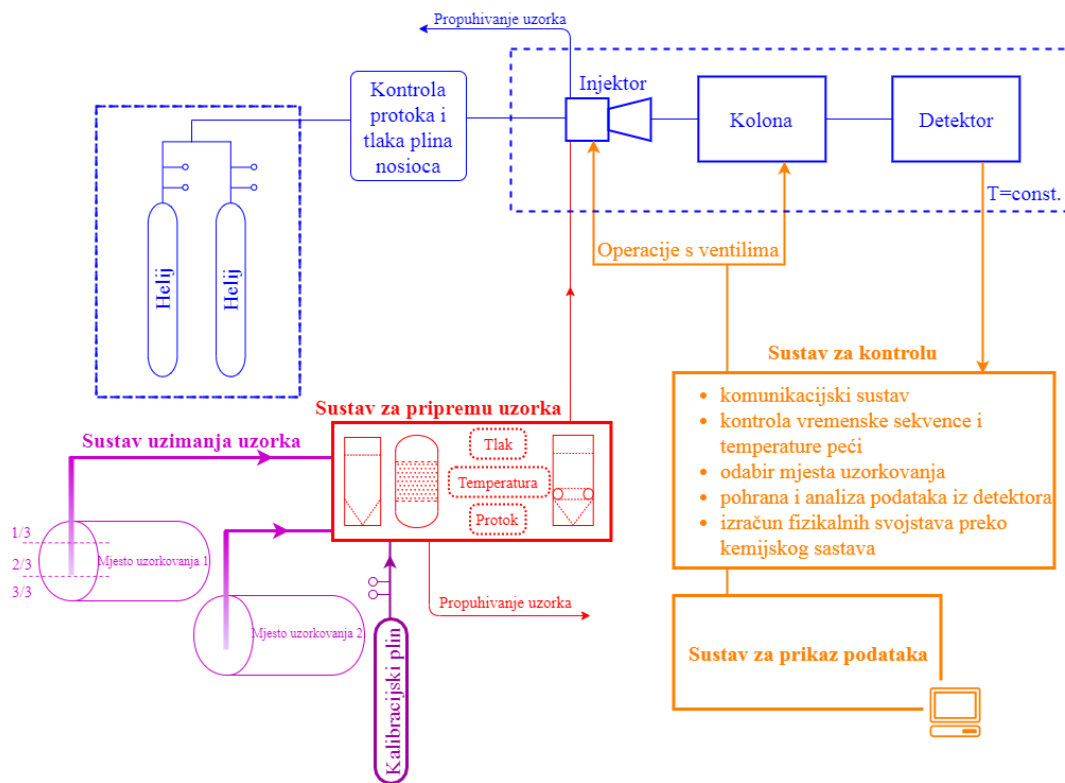
Oprema za utvrđivanje kvalitete plina mora biti izvedbe koja omogućava mjerenje i izračun vrijednosti najmanje sljedećih parametara:

- od C₁ do C₆₊, molarni udio, %,
- sadržaja sumpornih spojeva u plinu, težinski udio, mg/m³,
- točke rosišta vode i točke rosišta ugljikovodika, °C (Plinacro, 2018).

5.1. Dijelovi kromatografskog sustava

Osnovni kromatografski sustav sastoji se od četiri dijela:

- sustav uzimanja uzorka,
- sustav za pripremu uzorka i
- sustav za analizu koji se nalaze na samoj lokaciji te
- sustav za daljinsko praćenje parametara kvalitete plina.



Slika 5-1. Shematski prikaz kromatografskog sustava

Sustav uzimanja uzorka sastoji se od sonde i linije za prijenos uzorka. Sama sonda koja može biti različite duljine (35 cm, 135 cm, 210 cm) postavlja se u centar plinovoda na dubinu od 1/3 do 2/3 promjera cijevi. Najčešće su u upotrebi sonde s filtrima za čestice i vlagu, te regulatorom tlaka koji smanjuje tlak plina iz plinovoda na tlak pod kojim plin ulazi u kromatograf (2-2,5 bar). Ovisno o temperaturnim uvjetima okoline, uz sondu se često postavlja grijaći kabel kako bi se uzorak zagrijavao ili održavao iznad točke rosišta. Od sonde do sustava za održavanje uzorka plin se transportira linijom za prijenos uzorka koja mora održavati kompoziciju uzorka i prenijeti ga u analizator u određenom vremenu. Obično se koriste cijevi od nehrđajućeg čelika jer u dodiru ne reagira s uzorkom, a izdržljiv je i otporan na koroziju.



Slika 5-2. Sonda za uzorkovanje koja može biti smještena unutar i izvan šahta

Kako ne bi došlo do pogreške analizatora, odnosno kako analizator ne bi davao netočan sastav plina, te kako bi se osigurala zaštita osjetljivih dijelova samog kromatografa, uzorak se prije analize šalje na sustav za obradu uzorka koji je prikazan na slici 5-3. Sustav za obradu uzorka nalazi se u kromatografskom kontejneru te obuhvaća uzimanje uzorka i njegov transport do analitičke peći uz pripremanje za optimalnu analizu (filtriranje čestica, sakupljanje vlage, održavanje jedne faze, kontrola tlaka, temperature i protoka te propuhivanje ulazne linije kako bi u analitičku peć došao što svježiji uzorak plina). Također, sustav omogućava kalibraciju, prebacivanje toka uzorka, ali i povratak uzetog uzorka natrag do točke uzimanja.

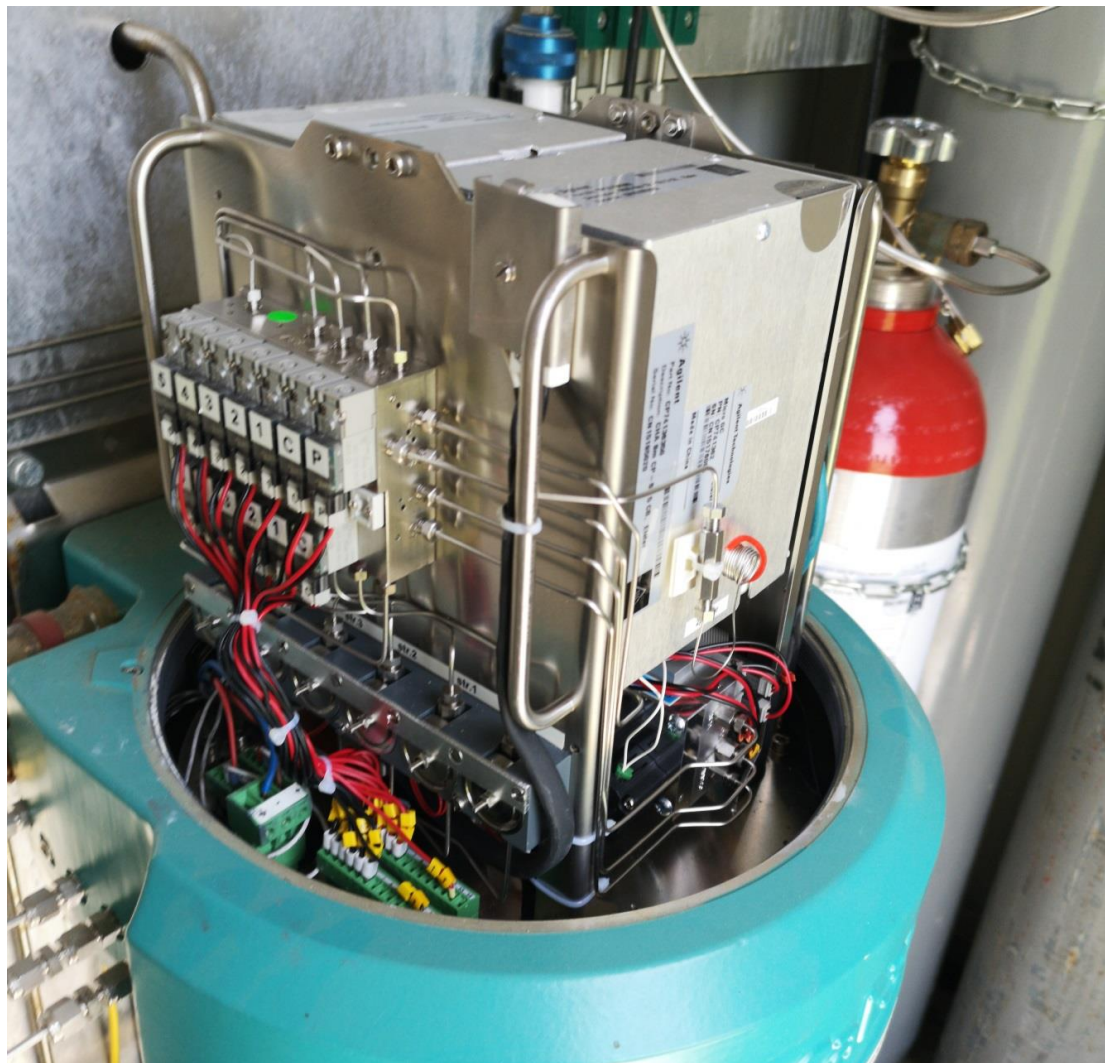


Slika 5-3. Sustav za obradu uzorka



Slika 5-4. Sakupljač vlage iz uzorkovanog plina i plina nosioca (helij)

Glavni dijelovi sustava za analizu, odnosno samog kromatografa su: injektor, kolona i detektor (Mani i dr. 2017).



Slika 5-5. Kromatograf EnCal 3000



Slika 5-6. Injektori plina nosioca, kalibracijskog te uzorkovanog plina

Injektor predstavlja ulaz uzorkovanog plina u kromatograf. Plin dalje dolazi do analitičke peći gdje se usmjerava na seriju ventila i kolone. Analitička peć se grije kako bi zadržala konstantnu temperaturu kolone i detektora. Posljedice promjene u temperaturi peći uzrokovale bi promjene u razdvajanju komponenata kroz kolonu te promjene na izlazu iz detektora i njegovu reakciju na komponente. Također, vrlo je važno da se peć održava na temperaturi većoj od temperature okoline kako bi se spriječio utjecaj temperature okoline na performanse plinskog kromatografa i kako ne bi došlo do ukapljivanja viših ugljikovodika.

Plin nosilac se na lokaciji nalazi u bocama pod visokim tlakom i njegova je uloga prijenos uzorkovanog plina kroz kolonu. On stalno prolazi kroz kolonu kromatografa kontroliranim i poznatim protokom. Također, neizostavna je i kontrola tlaka plina nosioca pa su zbog toga u sustav instalirana dva reduktora tlaka. Prvim stupnjem smanjuje se tlak plina nosioca sa cca. 200 bara na otprilike 22 bara, a izlazni tlak, odnosno drugi stupanj redukcije ovisi o tipu kromatografa. Odabir plina nosioca vrlo je bitan jer izravno utječe na uspješnost separacije na način da loše odabran plin može smanjiti rezoluciju komponenti i osjetljivost detektora. Detektor i plin nosilac odabiru se tako da eluirane komponente stvaraju što dulji signal. Plin nosilac ne smije reagirati s uzorkom te za maksimalnu učinkovitost dugačkih kolona treba biti male viskoznosti (Laird i dr. 2010). Najčešće se koristi helij bez obzira na njegovu visoku cijenu. Helij je vrlo visoke termičke vodljivosti, inertan je, obično nije komponenta od interesa te su potrebne manje mjere opreza nego pri upotrebi npr. vodika.

Osnovni princip na kojem kromatograf radi jest da se u koloni nastoje razdvojiti pojedine komponente u uzorkovanom plinu, ovisno o njihovom afinitetu prema stacionarnoj fazi (fizikalno i termički stabilan i kemijski inertan polimer) koja se nalazi u koloni ili prema mobilnoj fazi plina nosioca. Kolona je zapravo dugačka metalna kapilara čiji promjer ne smije biti veći od određene granice jer će u tom slučaju doći do slabijeg grijanja protočnog plina u sredini kolone. Uz to, može doći i do velikih gubitaka u učinkovitosti rada kolone i rezoluciji separacije komponenata.

Plin se, dakle, kroz kolonu prenosi pomoću plina nosioca. Komponente se razdvajaju zahvaljujući adsorpcijskom sloju koji se nalazi unutar kapilara kolona; teže zaostaju za lakšima i dolaze do detektora u različito vrijeme. To vrijeme naziva se vrijeme retencije pojedine komponente i specifično je za svaku komponentu u određenim uvjetima tlaka i

temperature. Dalje detektor rezultate analiza šalje elektroničkom kontroleru koji pohranjuje i interpretira te podatke i šalje željene izračune u radnu stanicu, odnosno u sustav za prijem podataka ili u sustav za kontrolu podataka.

Dobro je napomenuti da jedan kromatograf ugrađen na jednoj lokaciji može imati više mjesta uzorkovanja (mogućnost analiziranja uzoraka s više mjesta uzorkovanja (*engl. multistream*). U tom slučaju postoji više injektora u sam kromatograf, za svako mjesto uzorkovanja te je mjesto uzorkovanja potrebno označiti prema pravilima.

Oznaka mjesta uzorkovanja sastoji se od brojčane oznake lokacije (postrojenja) na kojoj je ugrađen kromatograf i brojčane oznake broja uzorka na istom kromatografu odvojene crticom. Na sličan način se naziv mjesta uzorkovanja sastoji od naziva lokacije (postrojenja) na kojoj je ugrađen kromatograf i naziva smjera plinovoda na kojem je ugrađen uređaj za automatsko uzimanje uzoraka (Plinacro, 2019d).

Tablica 5-1. Primjer oznake i naziva mjesta uzorkovanja

Oznaka mjesta uzorkovanja	Naziv mjesta uzorkovanja
014-1	MRČ Ludbreg – MRČ Zabok (stream 1)
014-2	MRČ Ludbreg –DN 500 Budrovac (stream 2)
014-3	MRČ Ludbreg – DN 300 Budrovac (stream 3)
014-4	MRČ Ludbreg – MRS Varaždin I (stream 4)

Kako bi kromatograf ispravno funkcionirao, svaki dan se pomoću kalibracijskog plina obavlja automatska kalibracija. Prilikom svake kalibracije uzorak se uzima iz kalibracijske boce koja je zapravo mjerni etalon za kromatograf. Dakle, kalibracijski plin služi za umjeravanje kromatografa koji prema tome određuje spojeve, odnosno sastav plina.

Kalibracijski plin je plinska smjesa akreditirana od strane nadležnog tijela za akreditaciju prema normi „HRN EN ISO/IEC 17025“, a koja se koristi za kalibraciju opreme za utvrđivanje kvalitete prirodnog plina. Sastoji se od osnovnog plina (metana) i primjesa čiji udjeli trebaju biti po mogućnosti što bliži udjelima komponenti u radnom plinu iz plinovoda. Sastav prema kojem će se naručivati kalibracijski plin jest prosječni sastav plina analiziran na pojedinom mjestu uzorkovanja u prethodnoj godini. Pri isporuci boce naručitelju, proizvođač je obavezan izdati i certifikat kojim jamči određen kemijski sastav boce te garantira konzistentnost sastava sve do određenog tlaka unutar boce.

Obično je boca s kalibracijskim plinom znatno manja od boce s plinom nosiocem jer se kalibracijski plin puno sporije troši, no to, dakako, ovisi o potrebama mjerenja. Ispod boce nalazi se grijač koji potpomaže konzistentnost sastava i sprječava taloženje težih komponenti na dnu boce. Kada grijač zagrije plin u boci do određene temperature, lakše komponente idu prema vrhu boce gdje vlada niža temperatura pa se komponente hlade i padaju prema dnu boce. Istovremeno se zagrijavaju i teže komponente, ali da bi one krenule prema vrhu boce, potrebno je nešto više vremena nego za lakše komponente. Kao i lakše komponente, i teže se hlade na vrhu boce i padaju na dno. Na taj je način omogućeno konstantno miješanje komponenti plina unutar boce.



Slika 5-7. Boca s kalibracijskim plinom i boce s plinom nosiocem

Kako i sama Mrežna pravila navode, operator transportnog sustava dužan je pratiti kvalitetu plina vlastitim sustavom za praćenje sa svih mjesta uzorkovanja bez obzira je li oprema za mjerenje parametara kvalitete plina u vlasništvu operatora transportnog sustava ili ne. Tako je u transportni sustav RH u sustav nadzora kvalitete plina uključeno 30 procesnih plinskih kromatografa: 25 u vlasništvu Plinacra, 1 u vlasništvu tvrtke PSP Okoli, 2 u vlasništvu INA-e (CPS Molve, UMS Etan), 1 u vlasništvu operatora mađarskog plinskog transportnog sustava, tvrtke FGSZ te 1 u vlasništvu operatora slovenskog plinskog transportnog sustava, tvrtke Plinovodi. S obzirom na različite procesne,

tehnološke i komercijalne zahtjeve, Plinacro je na transportnom sustavu Republike Hrvatske ugradio kromatografe triju proizvođača:

- ELSTER (EnCal 3000) - 11 kromatografa,
- EMERSON (Danalyzer 700XA) - 12 kromatografa i
- ABB (NGC8206) - 2 kromatografa.

5.2. Kromatograf EnCal 3000

Elsterov EnCal 3000 prikazan na slici 5-5 dizajniran je posebno za fiskalno mjerenje energije sadržane u prirodnom plinu te ga je moguće koristiti za gotovo sve mješavine pline.

Tablica 5-2. Raspon sastava plina za koji se primjenjuje EnCal 3000 (Honeywell, 2016)

Komponenta	Raspon (mol %)	Komponenta	Raspon (mol %)
N ₂	0-22	neo-C ₅	0-0.25
CH ₄	55-100	C ₅	0-0.25
CO ₂	0-20	C ₆	0-0.20
C ₂ H	0-14	C ₇	0-0.10
C ₃	0-10	C ₈	0-0.05
C ₄	0-10	C ₉₊	0-0.05

Ovaj najsvremeniji analizator koristi komponente kromatografije temeljene na najnovijim mikro-elektro-mehaničkim sustavima (*engl. micro electro-mechanical systems, MEMS*) i tehnici kapilarne kolone. To rezultira izuzetno ponovljivim i točnim rezultatima analize, što je jedan od najbitnijih kriterija koje plinska kromatografija mora zadovoljiti.

EnCal 3000 ima integrirani sustav za analizu do 5 struja plina i dodatni protok za kalibracijski plin (Slika 5-6). Za analizu sastava plina do C₆₊ potrebno je 3 minute, a za analizu do C₉ svega 5 minuta (Honeywell, 2016). Ono što još ističe EnCal 3000 je činjenica da je jedinica za analizu modularna te pojedine dijelove može servisirati strana osoba koja nije specijalno osposobljena za taj posao pa se na taj način skraćuje vrijeme u kojem kromatograf nije u funkciji, ali i troškovi. Također, zbog korištenja komponenti

baziranih na MEMS tehnologiji, potrošnja vodika je vrlo mala pa i to pridonosi nižim operativnim troškovima u usporedbi s klasičnim plinskim kromatografima.

Rad EnCal-a 3000 potpomognut je softverskim paketom RGC 3000. Ovaj softverski paket može se upotrijebiti za konfiguraciju metoda analize, podešavanja alarma, ispis kromatograma, konfiguraciju i rezultate analiza, izvođenje ručno aktiviranih kalibracija i svih drugih dostupnih parametara analizatora (Honeywell, 2016). Osim ovog softverskog paketa, EnCal 3000 može biti opremljen još jednim dijagnostičkim softverskim alatom koji se koristi za analizu interno pohranjenih podataka. Podaci očitavani 35 dana mogu se čuvati u EnCal-ovoj internoj memoriji te uz pomoć „History logger“ softvera ti se podaci mogu preuzeti, prikazati i prenijeti u HTML izvještaje.

EnCal 3000 na transportnom sustavu od strane Plinacra ugrađen je na mjestima na kojima se analiziraju uzorci s više mjesta uzorkovanja.

5.3. Kromatograf Danalyzer 700XA

Jednostavnost upotrebe bila je glavna zadaća pri projektiranju kromatografa Danalyzera 700XA. Vrlo ga je jednostavno instalirati, pokrenuti, ali i održavati. Cijeli je sustav napravljen tako da se standardno održavanje i zamjena rezervnih dijelova može obaviti na lokaciji za manje od jednog sata (Emerson, 2010) što vlasniku smanjuje ukupne troškove.



Slika 5-8. Kromatograf Danalyzer 700XA

Kolone u kromatografu su mikro-pakirane kolone koje imaju izvrsne karakteristike i kapilarnih i konvencionalno pakiranih kolona: brza analiza koja daje „peak-ove“ oštrem rezolucije, uz malu potrošnju plina nosioca. Kako u kontroliranim, tako i u nekontroliranim uvjetima, kombinirajući dva detektora i kontroler unutar jednog kućišta, Danalyzer 700XA pouzdano funkcionira i s višim ugljikovodicima C₆₊ i C₉₊, uz ponovljivost rezultata, što omogućuje preciznije izračune energije i kontrolu procesa.

Tablica 5-3. Raspon sastava plina za koji se primjenjuje Danalyzer 700XA (Emerson Process Management, 2015)

Komponenta	Raspon (mol %)	Komponenta	Raspon (mol %)
C ₉₊	0-0.5	IC ₅	0-1
C ₈₊	0-0.5	NC ₅	0-1
C ₇₊	0-0.1	N ₂	0-20
C ₆₊	0-0.1	C1	65-100
C ₃	0-10	CO ₂	0-20
IC ₄	0-5	C ₂	0-20

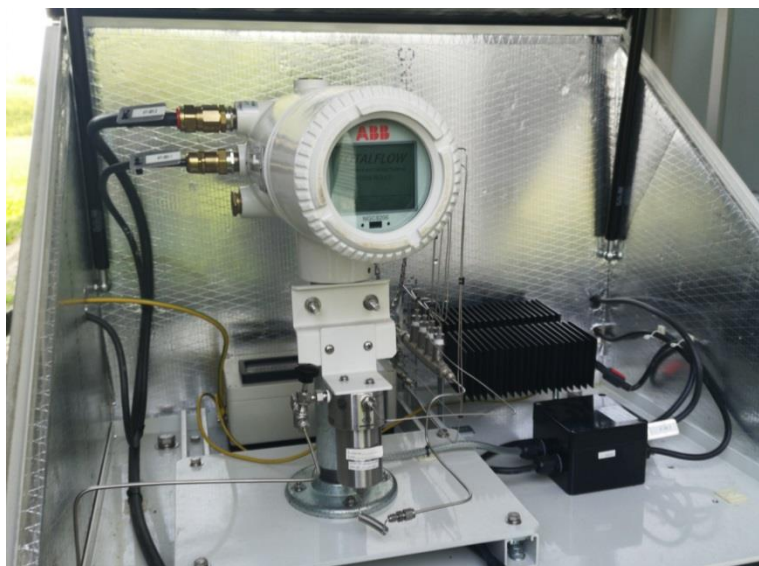
Detektor termičke vodljivosti (*engl. thermal conductivity detector*, TCD) koji se nalazi u ovom kromatografu u mogućnosti je mjeriti koncentracije izvan raspona koji se uobičajeno mogu vidjeti u drugim izvedbama. Vrlo je osjetljiv te ga se može primjenjivati u slučajevima kada se zahtijeva mjerenje veličine u ppm-ima. Drugi detektor, koji može biti ugrađen umjesto drugog TCD detektora, je detektor ionizacije mikro-plamena (*engl. micro-flame ionization detector*, μ FID) koji je jedinstven u industriji zbog svoje male veličine (visina je oko 7,5 cm) (Emerson Process Management, 2015). Obično se koristi za mjerenje nečistoća u plinu u tragovima te može mjeriti koncentraciju čak u ppb.

U standardnoj konfiguraciji, plinski kromatograf Danalyzer 700XA može se koristiti za analizu čak 8 tokova: 7 za plin koji se uzorkuje te jedan za kalibracijski plin (Emerson Process Management, 2014). Danalyzer 700XA konstruiran je za vrlo širok raspon temperatura, od -40°C do 60°C .

Iako je Danalyzer 700XA dizajniran za rad bez nadzora, uz kromatograf dolazi i softver MON2020 koji olakšava nadzor rada kromatografa te podešavanje, održavanje i prikupljanje podataka analizatora. Pomoću ovog softvera moguće je, na lokaciji ili daljinski, pokrenuti ili zaustaviti cikluse analize ili kalibracije, pregledati i izmijeniti analitičke postavke, generirati i spremati izvještaje trenutnih i prošlih analiza, izvesti podatke u tekst, HTML ili Excel za upotrebu u aplikacijama trećih strana te još niz drugih funkcija, ovisno što je korisniku potrebno.

5.4. Kromatograf NGC8206

NGC8206 dizajniran je u svrhu kontinuirane analize protoka prirodnog plina na licu mjesta, određivanja sastava, kalorične vrijednosti te pohrane podataka analiza. Ovaj se kromatograf može koristiti za analizu do 4 neovisne struje uzorkovanog plina, odnosno za 4 mjesta uzorkovanja te omogućava analizu sastava plina od N_2 do C_{6+} (ABB Inc., 2018). Obično se koristi za analizu jedne struje plina te instalacija tada sadrži liniju za uzimanje uzorka, sustav za pripremu uzorka te plin nosilac i kalibracijski plin. U slučaju analize višestrukih tokova, potrebno je još ugraditi sustav pomoću kojeg će više linija za uzimanje uzorka biti povezane s NGC-om. Može biti ugrađen točno na mjestu uzorkovanja ili vrlo blizu njemu, što smanjuje vrijeme transporta uzorka do kromatografa, a samim time i ukupne troškove vlasnika. Kao i prethodno opisani kromatografi, i ovaj radi na principu separacije komponenti uzorka, a koristi i detektor termičke vodljivosti.



Slika 5-9. Kromatograf NGC8206

Ono što je karakteristično za ovaj kromatograf jest problem kod postavljanja na cjevovod s katodnom zaštitom. Naime, u slučaju da postoji takav cjevovod, kromatograf se može spojiti jedino na dio cijevi koji mora biti električki izoliran.

Vrijeme instalacije i pokretanja ABB-ovog kromatografa NGC8206 te vrijeme otklanjanja poteškoća minimizirano je zbog oblikovanja prilagođenom korisniku: kompaktna konstrukcija kućišta, modularni dizajn, dvostruka digitalna regulacija tlaka plina nosioca, digitalna kontrola temperature, itd. (ABB Inc., 2008). Još neke od prednosti ovog kromatografa jesu da zauzima vrlo malo prostora i troši vrlo malo energije.

5.5. Dodatna oprema za mjerenje drugih parametara

Od dodatne opreme za mjerenje drugih parametara u transportni sustav implementirani su analizatori za mjerenje točke rosišta vode i ugljikovodika, analizatori za mjerenje udjela sumpornih spojeva te analizatori za mjerenje udjela kisika u plinu.

Analizatori za mjerenje točke rosišta vode u plinu funkcioniraju na principu apsorpcijske spektroskopije s diodnim laserom podesive valne duljine (*engl. Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS*). Vodena para koja se nalazi u plinu, ovisno o njenoj koncentraciji, apsorbira svjetlost točno određene valne duljine koja prolazi kroz plin, a laser generira svjetlost različitih valnih duljina. Na ovaj se način može postići vrlo visoka osjetljivost i točnost mjerenja, te vrlo brzi odziv na promjene. Analizator je izuzetno

pouzdan jer osjetljivi dijelovi (diodni laser i senzor) ne dolaze u doticaj s plinom. Analizator mjeri parcijalni tlak vodene pare u plinu te koristeći izmjereni parcijalni tlak vodene pare i mjerenja tlaka i temperature, analizator izračunava i druge parametre vlažnosti plina, kao što su volumni i apsolutni udio vodene pare u plinu, te rosište vode (Zečević i dr., 2018).



Slika 5-10. AURORA, analizator za mjerenje rosišta vode u plinu

Analizatori koji se koriste za mjerenje točke rosišta ugljikovodika primjenjuju metodu hlađenog ogledala (*engl. chilled mirror*). Dakle, uređaj radi na principu dvostranog ogledala koje se nalazi u komori napunjenoj uzorkom plina. Preko ogledala svjetlost se reflektira na detektor svjetla koji pomoću regulatora uključuje uređaj za hlađenje na ogledalu. Uz mikrokontroler postiže se hlađenje kontroliranom brzinom dok temperatura ogledala ne dostigne temperaturu pri kojoj se formiraju kapljice vode na površini ogledala. To dalje uzrokuje smanjenje intenziteta svjetlosti na detektoru i u tom se trenutku se očitava temperatura ogledala, odnosno rosište ugljikovodika.



Slika 5-11. Ametek, analizator za mjerenje rosišta ugljikovodika

Za mjerenje udjela sumpornih spojeva u plinu upotrebljavaju se plinski kromatografi čija je konstrukcija prilagođena posebno za tu namjenu. Pri mjerenju koriste se reakcije sumpornih komponenti u plamenu bogatom vodikom. U zaštićeno kućište ugrađen je poseban fotometrijski detektor plamena (*engl. Flame Photometric Detector, FPD*) koji detektira signal svjetlosti koji proizvode molekule u izgaranju plamena. Uz njega, ugrađen je i optički filter koji filtrira svjetlost valnih duljina koje odgovaraju sumpornim spojevima. Kontinuiranim uzimanjem uzoraka plina i izvođenjem kromatografske analize određuju se udjeli sljedećih sumpornih spojeva u plinu: sumporovodik (H_2S) i karbonil sulfid (COS), merkaptani ($RSH+$) i ukupni sumpor (Emerson, 2018).



Slika 5-12. 700XA kromatograf za mjerenje udjela sumpornih spojeva

Analizatori za mjerenje udjela kisika u plinu djeluju na principu elektrokemijske gorive ćelije koja se sastoji od anode, katode, elektrolita i polupropusne membrane. Uzorak plina ulazi u ćeliju kroz polupropusnu membranu, a kisik koji sadrži plin reagira na anodi te se pokreću kemijske reakcije na katodi. U gorivoj ćeliji reagiraju kalijev hidroksid i kisik iz plina. Rezultat te reakcije je električna struja koja teče između anode i katode, a nusproizvodi su toplina i voda. Električna struja prolazi kroz poznati vanjski otpornik na izlazu gorive ćelije te se mjeri električni napon koji je proporcionalan koncentraciji kisika u uzorku plina.



Slika 5-13. Oxy.IQ analizator za mjerenje udjela kisika u plinu

Procesni analizatori ugrađeni su na 5 lokacija na kojima se koriste za kontrolu kvalitete plina koji ulazi u transportni sustav: MRČ Budrovac, MRS Straža, PČ Ludina, Terminal Pula i UIMS Donji Miholjac. Dodatno, u sustav su uključeni i procesni analizatori u vlasništvu INA-e na CPS Molve i UMS Etan te procesni analizatori u vlasništvu PSP Okoli.

U sustav su ugrađene sljedeće vrste i tipovi procesnih analizatora:

- General Electric (GE) AURORA 19 (7) i Michell CONDUMAX II (1 kom) za mjerenje rosišta vode,
- Ametek - 241CE II (4), Vympel - Kong Prima 2M (3) i Michell CONDUMAX II (1) za mjerenje rosišta ugljikovodika,
- Emerson - 700XA (5) i Siemens (2) za mjerenje udjela sumpornih spojeva,
- General Electric (GE) - oxy.IQ (6) za mjerenje udjela kisika u plinu (Zečević i dr., 2018).

6. IZRAČUNAVANJE FIZIKALNIH SVOJSTAVA I KVALITETE PRIRODNOG PLINA

Glavni parametri za procjenu kvalitete plina su:

1. Ogrjevna vrijednost,
2. Wobbeov indeks,
3. Metanski broj.

Metanski broj, Wobbeov indeks i ogrjevna vrijednost goriva međusobno su zavisni indikatori.

Ogrjevna vrijednost predstavlja količinu energije koja se oslobađa prilikom izgaranja plina, a najčešće mjerne jedinice za ogrjevnju vrijednost jesu kWh/m³ i MJ/m³. Ogrjevna vrijednost definira se kao gornja ili donja, ovisno o tome iskorištava li se toplina kondenzacije vodene pare. Gornja ogrjevna vrijednost plina (*engl. gross calorific/heat value of gas*, GCV, Hg) je količina energije koja se dobije potpunim izgaranjem smjese plina i zraka u početnim standardnim uvjetima (15⁰C i 101 325 Pa) i to nakon što se dimni plinovi kao produkti izgaranja ohlade na početnu temperaturu smjese plina i zraka. Donja ogrjevna vrijednost plina (*engl. net calorific/heat value of gas*, NCV, Hd) računa se oduzimanjem topline kondenzacije vlage u dimnim plinovima od gornje ogrjevnje vrijednosti. Količina vlage u dimnim plinovima ovisi o sadržaju vode, kao kemijskom produktu procesa izgaranja, a koja opet ovisi o kemijskom sastavu prirodnog plina.

Primjena metanskog broja specifična je kod cikličkih uređaja, odnosno plinskih motora, dok se Wobbeov indeks primjenjuje kod uređaja koji prirodni plin izgaraju kontinuirano u plinskim gorionicima (komore izgaranja plinskih turbina, plinski kotlovi centralnih toplinskih sustava, plinska kuhala, itd.) (Rudarsko-geološko-naftni fakultet, 2018).

Wobbeov indeks je parametar zamjenjivosti plinova, odnosno pokazuje mogu li se plinske smjese različitih sastava koristiti na istom uređaju. Plinovi različitog sastava, a približno istog Wobbeovog indeksa mogu izgarati na istom injektorskom plameniku uz isti tlak i bez izmjene sapnice. Wobbeov indeks je omjer između (uobičajeno gornje) ogrjevnje vrijednosti i korijena relativne gustoće plina.

Metanski broj (MB) je indikator kvalitete plina po kriteriju otpornosti prema pojavi detonacije u plinskim motorima. Metan ima visok stupanj otpornosti prema detonaciji, te je njegov $MB = 100$, dok vodik ima izrazito nizak stupanj otpornosti prema detonaciji te je njegov $MB = 0$. Većina smjesa prirodnog plina ima MB veći od 70. Metanski broj kao parametar kvalitete plina još uvijek nije reguliran zakonskim propisima u Hrvatskoj.

Mjerenje kvalitete plina ponajviše služi za fiskalne svrhe, odnosno u svrhu obračuna isporučene energije korisniku, a za to je potrebno poznavati ogrjevnu vrijednost ispuštenog plina u kWh/m^3 te količinu ispuštenog plina u m^3 . Množenjem tih dviju vrijednosti dobiva se količina isporučene energije koja se zatim množi s jediničnom cijenom isporučene energije kako bi se dobila ukupna cijena isporučene energije.

6.1. Određivanje sastava uzorkovane smjese prirodnog plina

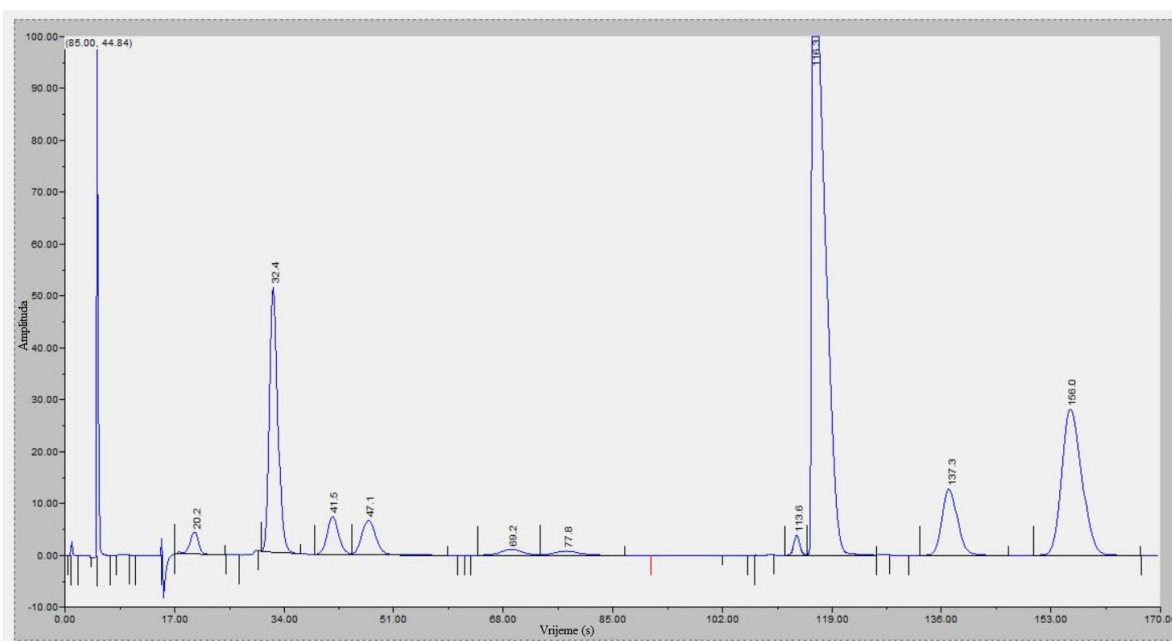
Kako bi kromatograf mogao izračunavati sve karakteristike koje su korisniku od interesa (molarna masa, gustoća, relativna gustoća, donja i gornja ogrjevna vrijednost, gornji i donji Wobbeov indeks te faktor kompresibilnosti), najprije mora biti poznat sastav plina iz kojeg se provode daljnji izračuni. Kao što je opisano u prethodnom poglavlju tehničkih karakteristika, u kolonama plinskog kromatografa odvija se separacija komponenti smjese uzorkovanog plina, ali kromatograf ne može dati kvantitativno značenje analizi, odnosno brojčane vrijednosti udjela pojedinih komponenti. Zbog toga je kromatograf potpuno ovisan o kalibracijskom plinu kako bi „nepoznatoj“ analizi dao značenje.

Analiza referentnog kalibracijskog plina izvodi se automatski svakodnevno u vrijeme koje operator određuje. Za najbolju učinkovitost, kalibracija bi se trebala provoditi barem jednom u 24 sata. Rezultat analize kalibracijskog plina uspoređuje se s certificiranim vrijednostima dobivenima iz laboratorija. U slučaju nedozvoljenih odstupanja, generira se alarm, a neki kromatografi imaju i mogućnost automatskog podešavanja parametara i ponavljanja kalibracijske analize sve dok se odstupanje izmjerenih koncentracija ne svede u dozvoljene granice.

Za analizu uzorka plina nepoznatog sastava, uzorak se injektira u kromatograf i pokreće se analiza. Kromatograf separira svaku komponentu uzorka i daje svoj izlazni zapis, odnosno crta kromatogram s otklonima i vrhovima (*engl. peak*) raspoređenima u vremenu. Udio

površine ispod svakog od tih peakova predstavlja udio komponente u analiziranoj smjesi plina nepoznatog sastava.

Svakoj komponenti uzorka poznato je spomenuto vrijeme retencije, odnosno vrijeme koje joj treba da prođe kroz kolonu pri određenim referentnim uvjetima tlaka i temperature. Lakše će komponente kroz kolonu putovati brže nego teže komponente. Vrijeme retencije bilježi detektor na kraju kolone, što je vidljivo i na kromatogramu prikazanom na slici 6-1, pa se na taj način identificiraju kvalitativne karakteristike uzorkovanog plina, odnosno komponente koje uzorak sadrži. U tablici 6-1 navedene su prepoznate komponente i njihova vremena retencije prema kromatogramu.



Slika 6-1. Primjer kromatograma uzorkovanog plina

Tablica 6-1. Rezultati analize uzorkovanog plina

Komponenta	Vrijeme retencije (s)	Molarni udio (%)	Relativna gustoća	Gornja ogrjevna vrijednost (MJ/m ³)	Donja ogrjevna vrijednost (MJ/m ³)
C ₆₊	20,2	0,0424	0,0014	0,0835	0,0774
Propan	32,4	0,7629	0,0116	0,7167	0,6593
i-butan	41,5	0,1339	0,0027	0,1626	0,1500
n-butan	47,1	0,1379	0,0028	0,1680	0,1550
Neopentan	53,2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
i-pentan	69,2	0,0335	0,0008	0,0500	0,0462
n-pentan	77,8	0,0255	0,0006	0,0382	0,0353
Dušik	113,5	1,0948	0,0106	0,0000	0,0000
Metan	116,3	94,2353	0,5220	35,5325	31,9906
Ugljikov dioksid	137,3	0,9843	0,0150	0,0000	0,0000
Etan	156,0	2,5495	0,0265	1,6844	1,5406
Ukupno		100,0000	0,5939	38,4358	34,6546

Nakon toga pokreće se kromatogram kalibracijskog plina za iste referentne uvjete. Kromatograf bi se generalno moglo nazvati „uspoređivačem“ iz razloga što se za analizu sastava uspoređuju peakovi uzorkovanog plina nepoznatog sastava i peakovi kalibracijskog plina što rezultira davanjem kvantitativnih vrijednosti za komponente uzorkovanog plina. U gornjoj tablici 6-1 prikazani su i rezultati jedne takve „usporedbe“, odnosno rezultati analize koje daje sam kromatograf. Kromatografu su za izračun bili unaprijed postavljeni uvjeti temperature izgaranja od 15°C kao i temperature mjerenja od 15°C, odnosno referentni uvjeti propisani u RH.

Za uspoređivanje takvih dvaju kromatograma koriste se dvije metode:

- površina peaka i
- visina peaka (Attari i dr., 2005).

Metoda površine peaka koristi područja ispod svakog peaka kako bi se izračunao postotak površine svake nepoznate komponente u uzorku. Na isti način izračunavaju se i postotci površina ispod svakog peaka kalibracijskog plina. Zatim se postotci površina

kalibracijskog plina povezuju s poznatim molnim udjelima kalibracijskog plina (prema certifikatu) i dobiva se faktor odziva. Taj faktor odziva koristi se za linearno povezivanje postotaka površina nepoznatog uzorka s molnim postotcima iz kalibracijskog plina.

Metoda visine peaka funkcionira na gotovo isti način kao i metoda površine peaka, ali koristi visinu svakog peaka kako bi se odredili udjeli svake komponente.

Problem koji se javio pri korištenju tih dviju metoda je određivanje točne površine/visine peaka. Problem je riješen uporabom integratora koji daje točnija mjerenja i skraćuje vrijeme operatoru. Rezultati integratora unose se u računalo jednostavno i zatim se pomoću faktora odziva uzorak nepoznatog sastava vrlo lako točno analizira.

Sama separacija komponenti ovisi o prirodi uzorka i stacionarnoj fazi unutar kolone, o duljini i temperaturi kolone te o protoku plina nosioca, i ti se uvjeti moraju optimizirati za određenu analizu. Optimiziranjem uvjeta nastoji se postići što bolje razdvajanje peakova kromatograma kako bi se površine/visine peakova mogle što preciznije odrediti i kako bi sami izračuni bili točniji. Razdvajanje peakova, odnosno rezolucija kromatograma funkcija je različitosti u adsorpciji pojedinih komponenti unutar kolone i učinkovitosti same kolone, tj. sposobnosti da generira uske peakove.

Budući da je metoda površine peaka manje osjetljivija na promjene varijabli, ona se koristi češće nego metoda visine peaka.

6.2. Izračun fizikalnih svojstava smjese prirodnog plina

Kada je opisanim metodama određen sastav uzorkovane plinske smjese, može se pristupiti izračunima fizikalnih svojstava i kvalitete plina. Sva fizikalna svojstva izračunavaju se na način propisan normom EN ISO 6976 (CEN, 2016). Sve izračunate vrijednosti, osim molarne mase, ovisne su o referentnim uvjetima. Vrlo je važno da referentni uvjeti na koje je postavljen kromatograf budu jednaki zakonskim referentnim uvjetima ukoliko ih država propisuje. U Republici Hrvatskoj, za izračun ogrjevnih vrijednosti, energije i Wobbeovog indeksa, Mrežnim pravilima propisana je referentna temperatura izgaranja 15°C.

Sastav plina može biti iskazan molarnim, masenim ili volumnim udjelima pa se, ovisno o tome, za izračune koriste različite formule iz norme EN ISO 6976.

Ogrjevna vrijednost idealnog plina na bazi molarnog sastava, pri temperaturi t_1 , za smjese čiji je sastav poznat izračunava se sljedećom jednadžbom:

$$(Hc)_{G/N}(t_1) = (Hc)_{G/N}^o(t_1) = \sum_{j=1}^N x_j \cdot [(Hc)_{G/N}^o]_j(t_1) \quad (1)$$

gdje su:

$(Hc)_{G/N}^o(t_1)$ – gornja/donja (molarna) ogrjevna vrijednost idealne plinske smjese, kJ/mol

$(Hc)_{G/N}(t_1)$ – gornja/donja (molarna) ogrjevna vrijednost realne plinske smjese, kJ/mol

$[(Hc)_{G/N}^o]_j(t_1)$ – idealna gornja/donja (molarna) ogrjevna vrijednost komponente j , kJ/mol

x_j – molarni udio komponente j (CEN, 2016).

U normi su tablično dane idealne (molarne) ogrjevne vrijednosti pojedinih komponenti pri različitim temperaturnim uvjetima (25°C, 20°C, 15°C i 0°C). Dakle, za svrhe ovog standarda, ogrjevna vrijednost realnog plina temeljena na molarnom sastavu uzima se kao brojčano jednaka odgovarajućoj vrijednosti idealnog plina. Kada bi zahtjevi za izračunavanjem ogrjevne vrijednosti realnog plina bili rigorozniji, u obzir bi se morala uzeti korekcija za entalpiju. No, u praksi se za prirodni plin ta korekcija pokazala vrlo malom tako da se zanemaruje.

Ogrjevna vrijednost idealnog plina na bazi masenog sastava, pri temperaturi t_1 , za smjese plina poznatog sastava izračunava se prema sljedećoj jednadžbi:

$$(Hm)_{G/N}(t_1) = (Hm)_{G/N}^o(t_1) = \frac{(Hc)_{G/N}^o(t_1)}{M} \quad (2)$$

gdje su:

$(Hm)_{G/N}^o(t_1)$ – gornja/donja (masena) ogrjevna vrijednost idealne plinske smjese, kJ/mol

$(Hm)_{G/N}(t_1)$ – gornja/donja (masena) ogrjevna vrijednost realne plinske smjese, kJ/mol

M – molarna masa plinske smjese, koja se računa prema formuli:

$$M = \sum_{j=1}^N x_j \cdot M_j \quad (3)$$

gdje su:

x_j – molarni udio komponente j

M_j – molarna masa komponente j (CEN, 2016).

Vrijednosti molarnih masa pojedinih komponenti prirodnog plina pri različitim referentnim uvjetima mjerenja dane su u tablici u normi. Kao i u prethodnom slučaju za poznati molarni sastav, ogrjevna vrijednost realnog plina na temelju masenog sastava uzima se kao brojčano jednaka odgovarajućoj vrijednosti idealnog plina.

Ogrjevna vrijednost idealnog plina na temelju volumnog sastava, pri temperaturi izgaranja t_1 , za smjese plina poznatog sastava, mjerenog pri temperaturi t_2 , i tlaku p_2 , izračunava se prema sljedećoj jednadžbi:

$$(Hv)_{G/N}^o(t_1; t_2, p_2) = \frac{(Hc)_{G/N}^o(t_1)}{V^o} \quad (4)$$

gdje su:

$(Hv)_{G/N}^o(t_1; t_2, p_2)$ – gornja/donja (volumna) ogrjevna vrijednost idealne plinske smjese, kJ/mol

V^o – molarni volumen idealne plinske smjese, koji se računa prema formuli:

$$V^o = R \cdot T_2 / p_2 \quad (5)$$

gdje su:

R – opća plinska konstanta, $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

T_2 – apsolutna temperatura, koja iznosi $t_2 + 273,15 \text{ K}$, K.

Ogrjevna vrijednost realnog plina na temelju volumnog sastava, nije jednaka idealnom plinu kao za prethodna dva slučaja. U obzir je potrebno uzeti faktor kompresibilnosti te je onda ogrjevna vrijednost realnog plina za temperaturu izgaranja t_1 i tlak p_1 plinske smjese mjerene pri temperaturi t_2 i tlaku p_2 :

$$(Hv)_{G/N}(t_1; t_2, p_2) = \frac{(Hc)_{G/N}^o(t_1)}{V} \quad (6)$$

gdje su:

$(Hv)_{G/N}(t_1; t_2, p_2)$ – gornja/donja (volumna) ogrjevna vrijednost realne plinske smjese, kJ/mol

V – molarni volumen realne plinske smjese, koji se računa prema formuli:

$$V = Z(t_2, p_2) \cdot R \cdot T_2/p_2 \quad (7)$$

pri čemu je:

$Z(t_2, p_2)$ – kompresijski faktor pri referentnim uvjetima mjerenja (CEN, 2016).

Na temelju izračunatih vrijednosti parametara kvalitete plina određuju se odgovarajuće prosječne satne i dnevne vrijednosti koje se dalje koriste u tržišnim transakcijama.

6.3. Točnost mjerenja

Norma EN ISO 6976 iz 2005 godine (CEN, 2005) točnost mjerenja iskazuje pomoću preciznosti i ispravnosti mjerenja. Preciznost izračuna fizikalnih svojstava pokazuje koliko su međusobno blizu dva rezultata mjerenja. Preciznost je rezultat isključivo slučajnih pogrešaka u analitičkim procedurama, a može se izraziti kroz pojmove ponovljivosti i/ili obnovljivosti rezultata.

Ponovljivost – za vrijednost apsolutne razlike između dva rezultata testa koji su dobiveni istom metodom, na identičnom ispitnom materijalu, od strane istog operatera i korištenjem iste aparature u istom laboratoriju u kratkom vremenskom intervalu očekuje se da će biti određene vjerojatnosti. Ako nema drugih indikatora, vjerojatnost je 95%.

Obnovljivost – za vrijednost apsolutne razlike između dva rezultata testa dobivena istom metodom, na identičnom ispitnom materijalu, ali od strane različitih operatera i korištenjem različite aparature u različitim laboratorijima očekuje se da će biti određene vjerojatnosti. Ako nema drugih indikatora, vjerojatnost je 95%.

U normi EN ISO 6976 (CEN, 2016) dane su formule za izračun preciznosti mjerenja fizikalnih svojstava, a sama preciznost mjerenja ovisi isključivo o preciznosti analitičkih podataka.

Ponovljivost mjerenja provjerava se testom ponovljivosti pri zamjeni boce s kalibracijskim plinom. Primjer iz prakse za odabrano mjesto uzorkovanja na transportnom sustavu RH, odnosno rezultati jednog takvog testa ponovljivosti prikazani su tablicom 6-1 u nastavku. Nakon što je boca s kalibracijskim plinom zamijenjena, izvodi se 8 uzastopnih analiza kalibracijskog plina te se izračunavaju prosjeci, standardna devijacija i pogreška za svaku od komponenti plina te za ogrjevne vrijednosti (donja i gornja), gustoću i relativnu gustoću. Standardna devijacija se uspoređuje sa tolerancijom koja, osim za ogrjevne vrijednosti, za druga svojstva i komponente nije definirana. U tablici je vidljivo da tolerancija, odnosno dozvoljeno odstupanje za ogrjevne vrijednosti iznosi 0.2% te se izračunata standardna devijacija nalazi unutar tih granica.

Tablica 6-2. Prikaz primjera testa ponovljivosti

Komponenta	Koncentracija (mol%) prema certifikatu	Rezultati analiza								Prosjek °C	STD °C	Pogreška %	Tolerancija %
		Analiza1	Analiza2	Analiza3	Analiza4	Analiza5	Analiza6	Analiza7	Analiza8				
O ₂ +	0,0499	0,0500	0,0499	0,0498	0,0499	0,0500	0,0499	0,0499	0,0499	0,050	0,000	0,025	n/a
N ₂	1,8957	1,8962	1,8961	1,8960	1,8946	1,8953	1,8948	1,8948	1,8940	1,895	0,001	-0,025	n/a
C ₁	93,4680	93,4680	93,4680	93,4686	93,4710	93,4690	93,4697	93,4681	93,4684	93,469	0,001	0,001	n/a
CO ₂	0,1965	0,1967	0,1967	0,1969	0,1968	0,1971	0,1970	0,1968	0,1965	0,197	0,000	0,159	n/a
C ₂	3,5437	3,5445	3,5444	3,5435	3,5428	3,5429	3,5429	3,5443	3,5480	3,544	0,001	0,008	n/a
C ₃	0,4974	0,4974	0,4975	0,4973	0,4974	0,4973	0,4977	0,4974	0,4976	0,497	0,000	0,010	n/a
iC ₄	0,0996	0,0996	0,0998	0,0996	0,0998	0,0998	0,0997	0,0998	0,0997	0,100	0,000	0,100	n/a
nC ₄	0,0997	0,0996	0,1000	0,0998	0,1000	0,1002	0,1001	0,1001	0,0999	0,100	0,000	0,263	n/a
neoC ₅	0,0499	0,0496	0,0503	0,0502	0,0499	0,0501	0,0502	0,0504	0,0501	0,050	0,000	0,401	n/a
iC ₅	0,0498	0,0498	0,0500	0,0498	0,0496	0,0499	0,0497	0,0497	0,0495	0,050	0,000	-0,100	n/a
nC ₅	0,0494	0,0487	0,0494	0,0485	0,0481	0,0487	0,0482	0,0487	0,0486	0,049	0,000	-1,594	n/a
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00				
GCV MJ/m ³ (15/15°C)	38,6910	38,6996	38,7017	38,6994	38,6995	38,7002	38,7002	38,7011	38,7012	38,7004	0,0009	0,024	0,2
NCV MJ/m ³ (15/15°C)	34,8900	34,8983	34,9003	34,8982	34,8982	34,8989	34,8989	34,8997	34,8998	34,8990	0,0008	0,026	0,2
Gustoća (kg/m ³)	0,7275	0,7277	0,7278	0,7277	0,7277	0,7277	0,7277	0,7277	0,7277	0,7277	0,0000	0,029	n/a
Relativna gustoća (15°C)	0,5937	0,5938	0,5939	0,5938	0,5938	0,5939	0,5938	0,5939	0,5938	0,5938	0,0001	0,025	n/a

Vrlo je važno spomenuti i pojam ispravnosti podataka. U slučaju da podaci i jesu izvrsne preciznosti, to ne mora biti implikacija da su i ispravni.

Apsolutna ispravnost izračunatih fizikalnih svojstava smjese prirodnog plina rezultat je kombinacije tri neovisna izvora sustavne pogreške:

- nesigurnosti u osnovnim podacima koji su danu u tablicama u normi EN ISO 6976,

- pristranosti u metodi izračuna koja koristi te podatke,
- nesigurnosti (koje se razlikuju od nasumične nepreciznosti) u analitičkim podacima koji se koriste kao ulazni podaci za metodu.

Izračune ispravnosti podataka u praksi je vrlo teško provoditi zbog nedostatka potrebnih informacija.

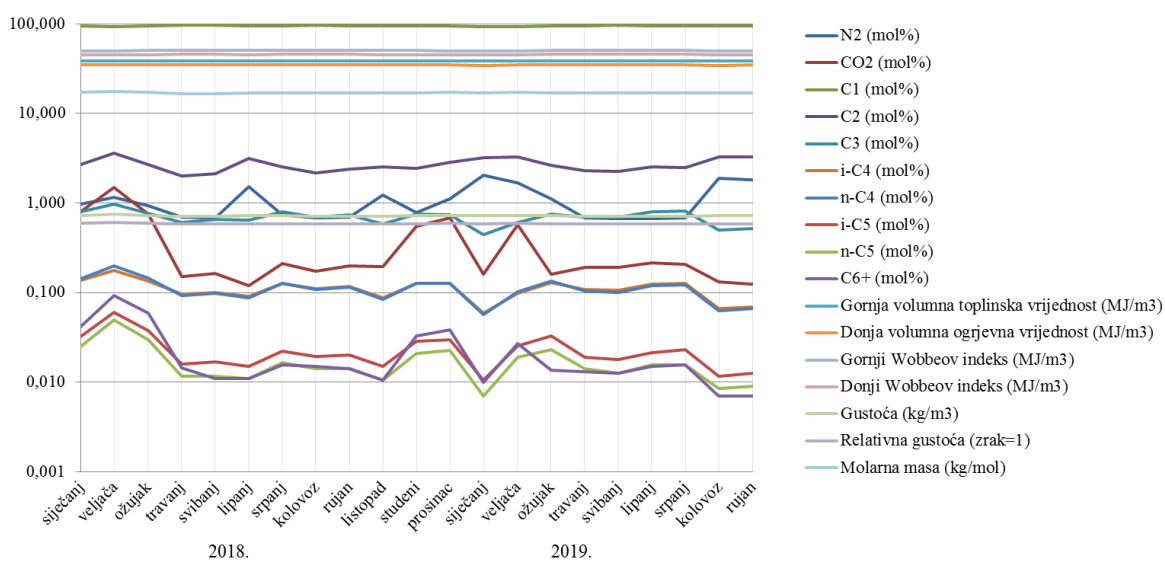
6.4. Usporedba novog kromatografskog sustava mjerenja kvalitete plina sa prijašnjim laboratorijskim mjerenjima

Za usporedbu podataka uzeti su podaci kromatografske analize uzorka prirodnog plina za odabrano mjesto uzorkovanja u transportnom sustavu RH koje dva puta mjesečno obavlja Inin Centralni ispitni laboratorij. Izračunate su prosječne mjesečne vrijednosti mjerenih parametara za 2018. i 2019. godinu te uspoređeni s podacima procesnog plinskog kromatografa za isto mjesto uzorkovanja i isti mjesec u 2019. godini. Za procesni plinski kromatograf podaci su izračunati iz prosječnih satnih vrijednosti za taj mjesec. Svi podaci prikazani su za propisane referentne uvjete temperature mjerenja 15°C i temperaturu izgaranja 15°C. Gornja i donja ogrjevna vrijednost dane su volumno u MJ/m³. U tablici 6-2 prikazane su i razlike u mjerenjima plinskim kromatografom u odnosu na podatke iz laboratorija.

Tablica 6-3. Prikaz podataka laboratorijske analize i podataka procesnog plinskog kromatografa

Parametar	X mjesec 2018.	X mjesec 2019.	X mjesec procesni plinski kromatograf	Razlika u odnosu na 2018.	Razlika u odnosu na 2019.
N ₂ (mol%)	0,737	0,685	0,652236	-0,0843	-0,0328
CO ₂ (mol%)	0,212	0,205	0,198446	-0,0136	-0,0066
C1 (mol%)	95,402	95,522	95,539091	0,1371	0,0176
C2 (mol%)	2,539	2,478	2,479670	-0,0593	0,0017
C3 (mol%)	0,804	0,809	0,824861	0,0214	0,0159
i-C4 (mol%)	0,126	0,126	0,124755	-0,0007	-0,0007
n-C4 (mol%)	0,128	0,122	0,124489	-0,0030	0,0025
i-C5 (mol%)	0,022	0,023	0,016513	-0,0055	-0,0065
n-C5 (mol%)	0,017	0,016	0,023052	0,0066	0,0076
C6+ (mol%)	0,016	0,016	0,016553	0,0011	0,0011
Gornja volumna toplinska vrijednost (MJ/m ³)	38,881	38,883	38,918321	0,0378	0,0353
Donja volumna ogrjevna vrijednost (MJ/m ³)	35,053	35,055	35,086912	0,0339	0,0319
Gornji Wobbeov indeks (MJ/m ³)	50,841	50,871	50,908497	0,0680	0,0380
Donji Wobbeov indeks (MJ/m ³)	45,836	45,862	45,896683	0,0612	0,0347
Gustoća (kg/m ³)	0,717	0,716	0,716163	-0,0006	0,0002
Relativna gustoća (zrak=1)	0,585	0,584	0,584423	-0,0004	0,0002
Molarna masa (kg/mol)	16,911	16,893	16,896300	-0,0142	0,0033

Sasvim je jasno da će razlike, iako minimalne, postojati ponajprije zbog reprezentativnosti uzorka, počevši od trenutka uzimanja uzorka pa do završetka analize u laboratoriju. Uz to, treba uzeti u obzir i održavanje i ispitivanje laboratorijske opreme, rukovanje uzorkom, skladištenje uzorka i niz drugih čimbenika. Dakako, jedan od glavnih čimbenika zbog kojih postoje razlike u mjerenju je učestalost mjerenja. Iako je prirodni plin u transportnom sustavu RH uglavnom stabilnog sastava, ponekad se javljaju anomalije, kao što je i vidljivo na donjemu grafu s logaritamskom skalom na ordinati, koje je vrlo teško zabilježiti samo dvomjesečnim uzorkovanjem plina na terenu.



Slika 6-2. Grafički prikaz kretanja sastava i izračunatih parametara kvalitete prirodnog plina prema podacima iz laboratorija

Plinski procesni kromatograf obavlja 4 analize sastava i kvalitete plina u jednom satu što daje reprezentativniji pregled kretanja vrijednosti pojedinih parametara kvalitete prirodnog plina. Upravo zbog toga kromatografski sustav pokazuje se kao bolje rješenje pri mjerenju parametara kvalitete plina, a samim time i točnijem izračunu isporučene energije korisniku.

7. ZAKLJUČAK

Nedvojbeno je da će u budućnosti prirodni plin i dalje igrati jednu od vodećih uloga na tržištu energije te je zbog toga neophodno nastaviti razvijati plinski transportni sustav pa tako i sustav mjerenja i praćenja kvalitete prirodnog plina.

Kako bi bilo moguće u Republici Hrvatskoj novi sustav mjerenja implementirati u postojeći, bilo je potrebno provesti analize transportnih sustava te sustava i metodologije mjerenja parametara kvalitete plina u zemljama u okruženju. Shodno rezultatima analiza, u Hrvatskoj je primijenjena mađarska metodologija te je odabrano 30 lokacija na kojima će se pratiti parametri kvalitete za ukupno 47 mjesta uzorkovanja.

Također, usporedbom propisanih parametara standardne kvalitete prirodnog plina uočeno je kako se oni razlikuju među državama te je od velikog značaja pratiti sve, a posebno kritične parametre kako ne bi došlo do neslaganja, odnosno kako ne bi došlo do prihvaćanja plina na interkonekcijskim točkama koji nije propisane standardne kvalitete.

Prema praksama na drugim razvijenim europskim tržištima, Plinacro kao operator plinskog transportnog sustava u RH pristupio je nadogradnji sustava mjerenja na način da su kroz dvije faze ugrađeni plinski procesni kromatografi, analizatori rosišta ugljikovodika i vode te analizatori udjela kisika i sumpora u prirodnom plinu koji su povezani s TeleReading i SCADA sustavom koji olakšavaju praćenje podataka dobivenih od mjernih uređaja i sam nadzor rada uređaja.

Budući da se ulaskom u Europsku uniju Hrvatska obvezala primjenjivati europske zakone, pravilnike, direktive i pravne akte, hrvatske zakonodavstvo uskladilo se s europskim. Donesene su Izmjene i dopune Mrežnih pravila transportnog sustava koja navode obveze i prava operatora transportnog sustava, korisnika transportnog sustava i drugih sudionika vezane za poštivanje standardne kvalitete plina te postupci u slučaju odstupanja od standardne kvalitete. Operator transportnog sustava mora redovito objavljivati i ažurirati podatke o mjestima uzorkovanja te o parametrima kvalitete plina. Operator transportnog sustava dužan je kvalitetu prirodnog plina pratiti vlastitim sustavom za praćenje, bez obzira na vlasništvo mjerne opreme. Uz to, odgovoran je i za redovno ispitivanje i kontrolu opreme te evidenciju mjerne opreme.

Svakodnevnom analizom kalibracijskog plina i usporedbom rezultata kromatografa za uzorak procesnog plina i za kalibracijski plin dobiva se točan sastav analiziranog plina. Iz

dobivenog sastava izračunavaju se molarna masa, gustoća, relativna gustoća, donja i gornja ogrjevna vrijednost, gornji i donji Wobbeov indeks te faktor kompresibilnosti na način koji je propisan normom HR EN ISO 6976. Osim te norme, pri određivanju kvalitete plina primjenjuju se i norme HR EN ISO 10715 te HR EN ISO 6974.

Upotrebom procesne plinske kromatografije na samom mjestu uzorkovanja omogućeno je kontinuirano mjerenje parametara kvalitete plina što rezultira točnijim obračunom energije isporučene korisniku.

8. LITERATURA

1. ABB Inc., 2008. NGC8206 Chromatograph. User's Manual.
2. ABB Inc., 2018. NGC8206 Natural gas chromatograph. Data Sheet.
3. ARAR, I., MARKOVIĆ, I., 2017a. 100 godina plina u Hrvatskoj. Nafta i plin, 37(152), str. 19-27.
4. ARAR, I., NOVAK ZOROE, S., BELAMARIĆ, B., JOVANOVAČ, J., 2017b. Razvoj transportnog plinskog sustava Republike Hrvatske od 98 kilometara plinovoda 1959. do 2693 kilometara 2017. Nafta i plin, 37(150), str. 45-61.
5. ATTARI, A., KLASS, D. L., Institute of Gas Technology, 2005. Natural Gas Energy Measurement. Publikacija. Chicago, Illinois, SAD: Institute of Gas Technology, 2005..
6. Autorità per l'energia elettrica e il gas, 2007. Delibera n. 75/07. Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana, 2007. Direktiva.
7. BRESTOVEC, B., KORASIĆ, H., OKLOPČIĆ, Z., 2008. Sustav daljinskog očitavanja mjernih podataka. Šibenik: Hrvatski ogranak Međunarodne elektrodistribucijske konferencije, 18.-21. svibnja 2008.
8. CASOLA, A., 2019. Gas quality situation in Italy - gas (natural gas and biomethane) quality specifications, laws and how it is controlled. Nizozemska: Delft. Radionica.
9. CEN, 2005. EN ISO 6976, Natural gas – Calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe index from composition (ISO 6976:2005). Brussels, 2005.
10. CEN, 2016. EN ISO 6976, Natural gas – Calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe indices from composition (ISO 6976:2016). Brussels, 2016.
11. Emerson Process Management, 2010. Emerson introduces gas chromatograph with significant performance enhancements over previous technologies
URL:<https://www.emerson.com/en-us/news/automation/1010-700xa> (21. listopad 2019.)
12. Emerson Process Management, 2014. Applies to the Rosemount® Analytical 700XA Gas Chromatograph and the Danalyzer™ 700XA Gas Chromatograph. System Reference Manual.
13. Emerson Process Management, 2015. Danalyzer™ 700XA Natural Gas Chromatograph. Product Data Sheet.
14. Emerson Process Management, 2018. Total Sulfur Analysis in Natural Gas with the 700XA Gas Chromatograph.

- URL:<https://www.emerson.com/documents/automation/application-note-total-sulfur-analysis-in-natural-gas-rosemount-700xa-gas-chromatograph-en-3662322.pdf> (22. listopad 2019.)
15. Energetski institut Hrvoje Požar (EIHP), 2018. Energija u Hrvatskoj 2017: Godišnji energetski pregled. Zagreb: Ministarstvo gospodarstva Republike
 16. FGSZ Földgázszállító Zrt., 2019a. Quality accounting rules at the entry and exit points of the natural gas transmission system for gas year 2019-2020. Verzija. 1. Siófok: FGSZ Zrt., 30. rujan 2019.
 17. FGSZ, 2019b. Company history.
URL:<https://fgsz.hu/en/about-fgsz/company-history> (20. studeni 2019.)
 18. FGSZ, 2019c. Gas Delivery Station.
URL:<https://fgsz.hu/en/about-fgsz/activities-business-policy/about-transmission/gas-delivery-station.html> (21. studeni 2019.)
 19. FGSZ, 2019d. Pipeline hubs.
URL:<https://fgsz.hu/en/about-fgsz/activities-business-policy/about-transmission/pipeline-hubs.html> (20. studeni 2019.)
 20. Honeywell, 2016. Elster, EnCal 3000.
URL:<https://www.honeywellprocess.com/library/marketing/tech-specs/Elster-Encal3000-Datasheet.pdf> (19. listopad 2019.)
 21. Hrvatska energetska regulatorna agencija (HERA), 2018a. Godišnje izvješće za 2017. Godinu. Zagreb: HERA.
 22. Hrvatska energetska regulatorna agencija (HERA), 2018b. Opći uvjeti opskrbe plinom. Zagreb: NN 50/2018.
 23. Hrvatski sabor, 2018. Zakon o tržištu plina. Zagreb: NN 18/2018.
 24. Ina d.d., 2019. Godišnje izvješće 2018. Zagreb. INA-Industrija nafte.
 25. JOVANOVAČ, J., KRSNIK, S., 2017. Primjena plinskih kromatografa za nadzor kvalitete plina i obračun energije na transportnom sustavu. Stručni rad.
 26. LAIRD, C. K., VERHAPPEN, I., 2010. Chemical Analysis. Instrumentation Reference Book, str. 401–428.
 27. MANI, D., KALPANA, M. S., PATIL, D. J., DAYAL, A. M., 2017. Shale Gas: Exploration and Environmental and Economic Impacts. Hyderabad, India: CSIR-NGRI, str. 25-54.
 28. Plinacro, 2017a. Desetogodišnji plan razvoja plinskog transportnog sustava Republike Hrvatske 2018.-2027. Rev.1. Zagreb: Plinacro, studeni 2017.

29. Plinacro, 2017b. Desetogodišnji plan razvoja plinskog transportnog sustava Republike Hrvatske 2017.-2026. Rev.4. Zagreb: Plinacro, ožujak 2017.
30. Plinacro, 2018. Mrežna pravila transportnog sustava. Zakonski dokument. Zagreb: NN 50/2018
31. Plinacro, 2019a. Godišnje izvješće o stanju društva za 2018. godinu. Plinacro, Zagreb.
32. Plinacro, 2019b. Godišnje izvješće o kvaliteti opskrbe plinom za 2018. godinu. Zagreb: Plinacro.
33. Plinacro 2019c. Izmjene i dopune Mrežnih pravila transportnog sustava. Zakonski dokument. Zagreb: NN 89/2019
34. Plinacro, 2019d. Pravila korištenja podataka o kvaliteti plina i ogrjevnim vrijednostima za izračun energije isporučenog plina
35. Plinacro, 2019e. Prijedlog izmjena i dopuna Mrežnih pravila transportnog sustava. Zagreb: Plinacro, 25. srpnja 2019. Konzultacijski dokument.
36. Plinacro, 2019f. Opis transportnog sustava.
URL:<http://www.plinacro.hr/default.aspx?id=162> (8. listopada 2019.)
37. Rudarsko-geološko-naftni fakultet (RGN fakultet), 2018. Popratni dokument uz upitnik o potencijalnoj promjeni parametara standardne kvalitete plina u Republici Hrvatskoj. Zagreb: HERA, 27.srpnja 2018.
38. Snam Rete Gas, 2003. Network code. Rev. LXV. San Donato Milanese: Snam Rete Gas.
39. Snam Rete Gas, 2016. Technical data for the network.
URL:https://www.snam.it/export/sites/snam-rp/repository-srg/file/en/business-services/Online_Processes/ReteSnamReteGas/information/technical-data-network/2016-06/SRG_Lengths_for_network_-_Technical_data_2016-06.pdf
(12. studeni 2019.)
40. Snam Rete Gas, 2017. Ten-year development plan of the natural gas transmission network. San Donato Milanese: Snam Rete Gas, 30. studeni 2017.
41. Snam Rete Gas, Terna, 2019. Documento di Descrizione degli Scenari 2019. San Donato Milanese: Snam Rete Gas, 30. rujana 2019.
42. Szabályzati Bizottság, 2019. A Magyar földgázrendszer Üzemi és Kereskedelmi Szabályzata. Zakonski dokument.
43. ZEČEVIĆ, M., OKLOPČIĆ, Z., GEC, M., FERENČABA, D., 2018. Ugradnja procesnih uređaja za utvrđivanje kvalitete prirodnog plina u plinskom transportnom sustavu RH

IZJAVA

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

Bernarda Miličević