

Utjecaj nečistoća u kaptiranom CO2 na elemente CCS-a

Bukvić, Klara

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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:169:599694>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-04**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Prijediplomski studij naftnog rudarstva

Utjecaj nečistoća u kaptiranom CO₂ na elemente CCS-a

Završni rad

Klara Bukvić

N4557

Zagreb, 2023.

UTJECAJ NEČISTOĆA U KAPTIRANOM CO₂ NA ELEMENTE CCS-A

Klara Bukvić

Završni rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu

Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Zavod za naftno-plinsko inženjerstvo i energetiku

Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Sažetak

U radu je analizirana važnost sastava CO₂ plina u kontekstu njegovog transporta i skladištenja. Primjese koje se uz CO₂ nalaze u kaptiranom CO₂, u odnosu na čisti CO₂, različito utječu na pad tlaka u cjevovodu, što treba uzeti u obzir kako bi se izbjegli uvjeti protjecanja koji mogu dovesti do problema kao što su korozija i zaostajanje kapljevine. Nakon određivanja PVT svojstava kubičnom jednadžbom stanja (korištenjem komercijalnog PVT simulatora), izračunat je pad tlaka za čisti CO₂ i sastav CO₂ toka koji bi se očekivao nakon hvatanja u tvornici cementa *oxyfuel* tehnologijom. Pokazano je kako sukcesivan proračun u malim segmentima pruža preciznije rezultate od proračuna za cijelu duljinu cjevovoda odjednom, posebno uzimajući u obzir promjene gustoće i viskoznosti fluida. Pri ovakvom proračunu, bitno je izraditi bazu podataka o odnosu tlakova, temperature, gustoća i viskoznosti za svaki specifičan sastav CO₂ kako bi se dobili točni rezultati. Eksperimentalno dobivanje PVT podataka ključno je za pravilno modificiranje jednadžbe stanja i postizanje još boljih rezultata u analizi transporta CO₂ s nečistoćama.

Ključne riječi: CO₂ sastav, nečistoće, PVT, transport CO₂, skladištenje CO₂

Završni rad sadrži: 29 stranica, 4 tablice, 4 slike, 2 dodatka, 17 referenci

Jezik izvornika: Hrvatski

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

Voditelj: Dr. sc. Domagoj Vulin, redoviti profesor RGNF-a

Ocjenjivači: Dr. sc. Domagoj Vulin, redoviti profesor RGNF-a

Dr. sc. Katarina Simon, redovita profesorica RGNF-a

Dr. sc. Borivoje Pašić, izvanredni profesor RGNF-a

Datum obrane: 18. rujna 2023., Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu

SADRŽAJ

POPIS SLIKA	I
POPIS TABLICA	II
POPIS KORIŠTENIH PRILOGA	III
POPIS KORIŠTENIH OZNAKA I PRIPADAJUĆIH SI JEDINICA	IV
POPIS KORIŠTENIH KRATICA	V
1. UVOD	1
2. PREGLED LITERATURE I RECENTNIH ANALIZA VEZANIH UZ HVATANJE, TRANSPORT I UTISKIVANJE CO₂ S PRIMJESAMA	2
2.1. Tehnologija hvatanja CO ₂	2
2.1.1. Značajke tehnologije oksidacijskog izgaranja za hvatanje CO ₂	3
2.1.2. Ekonomska efikasnost tehnologije oksidacijskog izgaranja	3
2.2. Podatci o čistoći kaptiranog CO ₂	4
2.3. Transport i skladištenje CO ₂ manje čistoće	6
2.3.1. Načini transporta CO ₂	6
2.3.2. Skladištenje	9
2.4. Parametri projektiranja sustava transporta CO ₂ cjevovodom	10
2.5. PVT analize.....	11
3. ULAZNI PODATCI I METODA PROCJENA ELEMENTA LANCA	14
3.1. Sastav i svojstva komponenata	14
4. REZULTATI	16
4.1. Svojstva fluida i očekivani p-T-x uvjeti nakon hvatanja CO ₂	16
5. ZAKLJUČAK	18
6. POPIS LITERATURE	20
7. PRILOZI	22
Dodatak 1. Odnosi faza, gustoće i viskoznosti promatranog CO ₂ sastava, za temperature od 0 do 200°C.	22
Dodatak 2. Python aplikacija za proračun pada tlaka u cjevovodu u koracima	28

POPIS SLIKA

Slika 2-1. Krivulje tlakova zasićenja za različite sastave iz literature.....	12
Slika 3-1. Postupak proračuna uvjeta protjecanja CO ₂ toka.....	15
Slika 4-1. Fazni dijagram.....	16
Slika 4-2. Usporedba pada tlaka u ovisnosti o duljini cjevovoda za čisti CO ₂ i CO ₂ s nečistoćama.....	17

POPIS TABLICA

Tablica 2-1. Preporuke za granične vrijednosti nečistoća.....	5
Tablica 2-2. Podjela cjevovoda prema duljini i uvjetima protjeka.....	11
Tablica 3-1. Komponentni sastav fluida hvatanog oxyfuel tehnologijom.....	14
Tablica 3-2. Binarni interakcijski parametri.....	14

POPIS KORIŠTENIH PRILOGA

Dodatak 1. Odnosi faza, gustoće i viskoznosti promatranog CO ₂ sastava, za temperature od 0 do 200°C.....	22
Dodatak 2. Python aplikacija za proračun pada tlaka u cjevovodu u koracima.....	28

POPIS KORIŠTENIH OZNAKA I PRIPADAJUĆIH SI JEDINICA

Oznaka Jedinica Opis

T_c	K	kritična temperatura
P_c	Pa	kritični tlak
ω	-	acentrični faktor
M	g/mol	molarna masa
γ	-	relativna gustoća
T_b	K	temperatura vrelišta
Z	-	Z faktor
L	m	dužina
E	m	hrapavost
Q_m	kg/s	maseni protok
Q_v	m ³ /s	volumni protok
U	m/s	brzina protjecanja
μ	Pas	dinamička viskoznost fluida
ρ_g	kg/m ³	gustoća plina
ρ_l	kg/m ³	gustoća kapljevine
Re	-	Reynoldsov broj
D	m	promjer

POPIS KORIŠTENIH KRATICA

DSA- Duboki slani akviferi (engl. *Deep Saline Aquifers*)

Vol- Volumen (engl. *Volume*)

Ppmv- Dio na milijun u volumenu (engl. *Part per million by volume*)

CCS- Hvatanje i skladištenje CO₂ (engl. *Carbon capture and storage*)

EOR- Povećanje iscrpka (engl. *Enhanced oil recovery*)

DACCS- Direktno hvatanje i skladištenje CO₂ iz atmosfere (engl. *Direct Air Carbon Capture and Storage*)

BECCS- Obnovljiva bioenergija sa hvatanjem i skladištenjem (engl. *Bioenergy with carbon capture and storage*)

NETL- Nacionalni energetska tehnološki laboratorij (engl. *National Energy Technology Laboratory*)

CPG- Proizvodnja geotermalne energije pomoću CO₂ (engl. *CO₂-Plume Geothermal*)

TRL- Razina tehnološke spremnosti (engl. *Technological Readiness Level*)

1. UVOD

Tehnologije hvatanja i skladištenja CO₂ (engl. *Carbon Capture and Storage*, CCS) dobivaju veliku podršku kroz klimatski plan EU (Climate Target Plan), EU Zakon o klimi (EU Climate Law), Europsku strategiju za integraciju energetske sustava (EU strategy on energy system integration), CCS Direktivu, EU sustav trgovanja emisijama (EU Emissions Trading Scheme, EU ETS), te održivu taksonomiju u koju je, paralelno s objavom Green Deala uključen CCS.

EU Green Deal očekuje da će europsko gospodarstvo postati klimatski neutralno do 2050. godine, a u povezanom Climate Target Planu potrebno do 2030. godine ostvariti smanjenje stakleničkih plinova od 55%. Postoji široko slaganje javnosti, sudionika kao i analiza međunarodnih puteva dekarbonizacije unutar EU da će CCS biti potreban u velikim razmjerima za dekarbonizaciju energetske intenzivnih industrija (poput industrije metala, stakla i cementa).

Transport i skladištenje CO₂ može se smatrati tehnologijama visoke razine razvijenosti, iznad tehnološke spremnosti (engl. *Technological Readiness Level*, TRL) TRL ≥ 8 u velikoj većini slučajeva. Načelno se može razmatrati transport cestovnim (cisternama), željezničkim, brodskim putevima ili trasama plinovoda. Pri tome je transport plinovodom najjeftiniji i stoga se razmatraju lokaliteti za skladištenje CO₂ blizu samih izvora (tj. tvornica i postrojenja koji su značajni emiteri CO₂, tzv. točkastih izvora, engl. *Point Sources*).

Motivacija ovog rada bila je izraditi proračun pada tlaka u cjevovodu za transport CO₂ od emitera do skladišta (horizontalni cjevovod) i to za realne uvjete, tj. sastav CO₂ toka (engl. CO₂ *stream*) kakav se može očekivati nakon hvatanja CO₂. Pri tome je kao primjer uzet sastav koji se očekuje nakon sustava hvatanja i dehidracije u tvornici cementa, a konkretno vezan za *Polysius OxyFuel* tehnologiju koja će se primijeniti na postrojenju NEXE-a u Našicama.

Pokazat će se (uz hipotezu da postoje bitne razlike) koliko proračunati pad tlaka u cjevovodu za realni sastav otpadnog plina odstupa od pada tlaka u slučaju transporta čistog CO₂. Ovo je osobito bitno uzevši u obzir da smjese imaju šire dvofazno područje u PVT faznom dijagramu od čiste komponente, i da se to područje kod transporta i utiskivanja nastoji izbjeći zbog tehničkih problema s kompresijom, što utječe na potrebnu energiju i općenito brzinu trošenja opreme u cjelokupnom CCS lancu.

2. PREGLED LITERATURE I RECENTNIH ANALIZA VEZANIH UZ HVATANJE, TRANSPORT I UTISKIVANJE CO₂ S PRIMJESAMA

2.1. Tehnologija hvatanja CO₂

Mogu se pronaći mnoga pojašnjenja tehnologija hvatanja CO₂, međutim, efikasnost i isplativost primjene istih tehnologija ovisi o tehničkim detaljima koje je izuzetno teško razlučiti iz publiciranih izvora.

Općenito se tehnologije hvatanja dijele na:

1. Hvatanje nakon izgaranja (engl. *Post-combustion capture*) - Postoje različite metode hvatanja nakon izgaranja, uključujući upotrebu otopina amina, adsorpciju na čvrstim sorbentima i primjenu membrana.
2. Hvatanje prije izgaranja (engl. *Pre-combustion capture*) - predstavlja hvatanje CO₂ prije sagorijevanja (fosilnih goriva). U ovoj tehnologiji se gorivo pretvara u sintetički plin, koji se zatim obrađuje kako bi se odvojio CO₂.
3. Oksidacijsko izgaranje (engl. *Oxyfuel combustion*) - ubrizgavanjem čistog kisika u procesu sagorijevanja, u dimnim plinovima nastaje visoka koncentracija CO₂. CO₂ se zatim hvata i pročišćava te priprema za transport.
4. Mineralna karbonacija (engl. *Mineral carbonation*) – potiče se reakcija CO₂ s mineralima kako bi se stvorili karbonati. Ova tehnologija je obično interesantna za hvatanje CO₂ iz industrijskih procesa kao što su proizvodnja cementa i proizvodnja čelika, međutim ne zadovoljava kapacitete proizvodnje velikih postrojenja.

Pored ovih metoda smanjenja koje podrazumijevaju korištenje fosilnih goriva, njegovo uz potpuno uklanjanje CO₂ se vežu tehnologije direktnog hvatanja CO₂ iz atmosfere (engl. *Direct Air Carbon Capture and Storage*, DACCS) te korištenja obnovljive biomase u procesu CCS (engl. *Bioenergy with carbon capture and storage*, BECCS). Međutim, u konačnici se za primjenu DACCS i BECCS tehnologije primjenjuju isti principi kao u prethodno navedenim tehnologijama hvatanja CO₂.

Tema završnog rada fokusira se na vjerojatan scenarij hvatanja i skladištenja CO₂ u Republici Hrvatskoj (NEXE-ov projekt CO₂NTESSA vrijedan 400 milijun eura, kojim se namjerava

hvatati oko 700 Mt CO₂ godišnje (tportal,2023) te je cilj izdvojiti realistične vrijednosti parametara vezano uz Oxyfuel proces.

2.1.1. Značajke tehnologije oksidacijskog izgaranja za hvatanje CO₂

Tehnologija oksidacijskog izgaranja uključuje recirkulaciju ispušnih plinova u plamenik uz dodavanje čistog kisika kako bi se izgaranje održalo učinkovitim. To rezultira ispušnim plinom s visokom koncentracijom CO₂, što značajno povećava potencijal za hvatanje ugljika. Tehnologija je testirana na industrijskoj razini u dvije europske tvornice cementa, tvornici Colleferro HeidelbergCementa u Italiji i tvornici Retznei iz LafargeHolcim u Austriji (heidelbergmaterials, 2023). Troškovi testne faze iznosili su oko 80 milijuna eura, pri čemu je industrija cementa doprinijela s 25 milijuna eura.

Hvatanje CO₂ pomoću tehnologije oksidacijskog izgaranja smatra se najučinkovitijom tehnologijom hvatanja ugljika, koju karakterizira učinkovitost hvatanja do 100% čistoće CO₂. Međutim, to je također najskuplja metoda jer je energetska intenzivna. U hvatanju oksidacijskim izgaranjem, čisti kisik se prvo odvoji od zraka, a zatim se koristi za sagorijevanje goriva, stvarajući ugljični dioksid i, pošto se radi o gorivu koje je najčešće ugljikovodik, nusprodukte vode. Kroz kondenzacijsku jedinicu, voda se odvaja, omogućujući hvatanje preostalog ugljičnog dioksida.

2.1.2. Ekonomska efikasnost tehnologije oksidacijskog izgaranja

Učinkovitost sustava oksidacijskog izgaranja može se poboljšati smanjenjem troškova povećanjem ukupne učinkovitosti sustava u smislu potrošnje energije u procesu odvajanja kisika iz zraka. Visoka potrošnja energije rezultira većim operativnim troškovima.

Na trošak također utječe vrsta goriva korištenog u procesu izgaranja. Korištenje goriva niske kvalitete kao što je lignit može povećati trošak hvatanja CO₂ zbog visokog udjela pepela i niske kalorične vrijednosti. Korištenje visokokvalitetnih goriva kao što je prirodni plin može smanjiti trošak hvatanja CO₂.

Dostupnost i cijena opcija skladištenja zarobljenog CO₂ također utječu na cijenu skupljanja CO₂ pomoću tehnologije oksidacijskog izgaranja. Troškovi transporta i skladištenja zarobljenog CO₂ mogu biti značajni, posebno ako su potrebna značajna ulaganja u pročišćavanje i pripremu za transport te ukoliko u blizini nema odgovarajućih opcija skladištenja.

Nacionalno prioritetni projekti, financijski aparati i nacionalne strategije ulaganja i financiranja mogu pružiti financijske poticaje tvrtkama da ulažu u tehnologije za hvatanje ugljika, što može pomoći u smanjenju njihovih troškova. Vlade također mogu pružiti regulatornu potporu za tehnologije za hvatanje ugljika, poput postavljanja standarda emisija ili davanja poreznih olakšica za tvrtke koje ulažu u te tehnologije, ali prema trenutnom stanju razvoja strategija, i mogućnostima financiranja iz adekvatnih fondova, čini se kako veću perspektivu isplativosti imaju tehnologije s većim omjerom kapitalnih i operativnih troškova.

Vežano uz razvoj tehnologija hvatanja i skladištenja u Republici Hrvatskoj, najveće predviđeno ulaganje vezano je uz posebnu vrstu Oxyfuel tehnologije. U tvrtci Thyssenkrupp razvija se tehnologija *polysius pure oxyfuel* (thyssenkrupp-polysius, 2023), posebno dizajnirana za hvatanje u cementnoj industriji koja se fokusira na efikasnost recirkulacije plinova i manju potrebu za energijom za hvatanje CO₂. Primjena ove tehnologije trebala bi smanjiti troškove i povećati učinkovitost pripreme CO₂ što veće čistoće (engl. *conditioning*) pri čemu je najbitniji dio dehidracija jer se na taj način izbjegavaju troškovi vezani uz sprječavanje korozije cjevovoda.

Uz to što se primjenom *polysius* tehnologije dobiva (hvata) čišći CO₂, njezina dodatna prednost je i jeftinije i učinkovitije uklanjanje nečistoća (SO₂, NO_x) prije transporta (engl. *purification*).

2.2. Podatci o čistoći kaptiranog CO₂

Nečistoće mogu imati značajne utjecaje na tlak (dvofazno područje se širi što je smjesa složenija te se kritični tlak povećava), temperaturu, gustoću i viskoznost tekućina. Pojedine komponente mogu uzrokovati veće padove tlaka i temperature za određenu duljinu cjevovoda. Posljedično to, može utjecati na udaljenost između kompresorskih stanica. Iznenađni padovi temperature mogu uzrokovati lomljivost i/ili stvaranje hidrata što može oštetiti cjevovod. Varijabilnost sastava CO₂ također može utjecati na infrastrukturu za utiskivanje i/ili formaciju geoloških skladišta do ekstremnog slučaja da je potrebno privremeno zatvarati bušotinu radi ventiliranja.

Nacionalni energetska tehnološki laboratorij SAD-a (NETL) publicirao je granične vrijednosti nečistoća koje se s CO₂ mogu transportirati cjevovodom, kao dio njihovih Smjernica

za studije kvalitete energetskih sustava (Herron, S. & Myles P., 2013). U Tablici 2-1. nalaze se preporučeni rasponi nečistoća u cjevovodu.

Tablica 2-1. Preporuke za granične vrijednosti nečistoća (Forbes i dr., 2008)

		cijev od ugljičnog čelika		DSA		CO ₂ -EOR	
komponenta		preporuka prema NETL	preporuka prema literaturi	preporuka	literatura	preporuka	Literatura
CO ₂	vol%	95	90-99,8	95	90-99,8	95	90-99,8
NH ₃	ppmv	50	0,5	50	0,5	50	0,5
NOX	ppmv	100	20-2500	100	20-2500	100	20-2500
SO ₂	ppmv	100	10-50,000	100	10-50,000	100	10-50,000
H ₂ S	vol%	1	0,002-1,3	0,01	0002-1,3	0,01	0,002-1,3
CO	ppmv	35	10-5000	35	10-5000	35	10-5000
H ₂	vol%	4	0,01-4	4	0,01-4		0,01
CH ₄	vol%	4	0,01-4	4	14		0,01-2
Ar	vol%	4	0,01-4	4	0,01-4		0,01-1
O ₂	vol%	4	0,01-4	4	0,01	0,01	0,001-1,3
N ₂	vol%	4	0,01-7	4	0,01-7		0,02-2
H ₂ O	ppmv	300	20-650	300	20-650	300	20-650

Mjereni podaci o čistoći CO₂ su dosta rijetki, a razlog tome je relativno malen broj projekata hvatanja ugljikovog dioksida kod industrijskih pogona. Međutim, zbog posebnih svojstava CO₂ i pada tlaka u cjevovodu, nije lako održavati CO₂ unutar optimalnih uvjeta tlaka i temperature (različiti uvjeti tlaka i temperature izvan dvofaznog područja). CO₂ može protjecati cjevovodom kao plin, superkritični fluid i pothlađena tekućina. Sva tri stanja pokazuju različito termodinamičko ponašanje i određivanje svojstava. Tekuća faza je neophodna za projektiranje. Različiti postotci nečistoća rezultiraju različitim kritičnim točkama i oblicima faznog dijagrama. Nečistoće stvaraju dvofazno područje gdje para i tekućina koegzistiraju, a cjevovodi su dizajnirani da rade izvan takvog područja kako bi se izbjegli problemi s osiguranjem protoka. Prijenos CO₂ kao tekućine poželjniji je od plinovitog. Transport CO₂ kao pothlađene tekućine

ima prednosti u odnosu na transport CO₂ kao superkritičnog fluida zbog veće gustoće, manje kompresibilnosti i manjih gubitaka tlaka (npr. upotreba cjevovoda manjeg promjera, manje debljine, transport većeg volumena zbog veće gustoće i manjih gubitaka, pumpe troše manje energije od kompresora).

CO₂ se duž puta mora redovito rekomprimirati. Stlačivost i gustoća CO₂ pokazuju nelinearnu ovisnost o tlaku i temperaturi, što otežava predviđanje ponašanja protoka CO₂. U kritičnoj točki CO₂ (7,38 MPa i 31 °C) čak i mala promjena temperature ili tlaka dovodi do velike promjene gustoće pa se u odgovarajućim uvjetima tlaka gustoća može udvostručiti hlađenjem smjese CO₂ za samo 10°C. Uz radne parametre cjevovoda (tj. temperaturu i tlak), količine nečistoća prisutnih u toku CO₂ također utječu na njegova fizikalna svojstva i mogu imati značajan utjecaj na dizajn i rad cjevovoda.

2.3. Transport i skladištenje CO₂ manje čistoće

2.3.1. Načini transporta CO₂

Transport je poveznica između hvatanja i skladištenja CO₂. Iako transport može biti najjeftiniji dio CCS procesa, može biti najzahtjevniji kad se radi o planiranju i usmjeravanju fluida prema odredištu. Transport kaptiranog CO₂ ovisi o već dostupnoj infrastrukturi (cjevovodi, tj. postojeće trase cjevovoda, ceste, udaljenost od izvora CO₂ do skladišta itd.). Niže okolišne i ulazne temperature rezultiraju manjim gubitcima tlaka i povoljnije su za transport CO₂. Najčešće razmatrane opcije su: transport cestama (kamioni), željeznicom, brodovima i cjevovodom.

1. Transport cjevovodom. Cijena transporta CO₂ cjevovodom može uvelike varirati ovisno o udaljenosti i lokaciji mjesta kaptiranja odnosno skladištenja. U prosjeku je cijena transporta od nekoliko centi do nekoliko dolara po toni CO₂ po kilometru. Stvarni troškovi mogu uvelike varirati ovisno o nizu čimbenika, uključujući duljinu cjevovoda, promjer cjevovoda, tlak pod kojim se transportira CO₂ te lokalne propise i infrastrukturu. Premali promjer cjevovoda rezultirao bi velikom brzinom fluida s velikim padovima tlaka i erozijom unutarnje stijenke cjevovoda. Preveliki promjer uzorkuje pretjerane troškove. Cijevi neodgovarajuće debljine i čvrstoće kad su izložene visokim unutarnjim tlakovima mogu puknuti odnosno implodirati. Maksimalni radni tlak diktira čvrstoću

cijevi u odnosu na debljinu stijenke cijevi. Brzina protoka fluida određuje unutarnji promjer cjevovoda.

2. Transport brodom. Cijena transporta brodom kreće se od nekoliko desetaka dolara do nekoliko stotina dolara po toni CO₂ po kilometru. Čimbenici koji utječu na trošak uključuju udaljenost, veličinu i vrstu broda koji se koristi, stanje uključenih luka i terminala te lokalne propise. Na trošak također uvelike utječu tržište međunarodnog prijevoza, cijene goriva i drugi čimbenici koji mogu varirati tijekom vremena.
3. Cestovni transport (kamion cisternama). Cijena transporta kamionom cisternama kreće se od oko nekoliko dolara do nekoliko desetaka dolara po toni CO₂ po kilometru. Troškovi mogu uvelike varirati ovisno o nizu čimbenika, poput udaljenosti, veličine i vrste kamiona, stanja cesta i infrastrukture te lokalnih propisa. Troškovi transporta CO₂ kamionom relativno su visoki, a transport nije svugdje moguć (npr. u slučaju offshore zbog ograničene potražnje i složenosti transporta CO₂). Na trošak također utječu cijene goriva, troškovi održavanja i dostupnost kamiona koji mogu prevoziti CO₂.
4. Transport željeznicom. Troškovi transporta CO₂ željeznicom slični su troškovima transporta cjevovodom, budući da to može biti isplativa i učinkovita metoda za transport na velike udaljenosti. U prosjeku, cijena je od oko nekoliko centi do nekoliko dolara po toni CO₂ po kilometru. Prijevoz CO₂ željeznicom nije uobičajen kao onaj cjevovodima, kamionima ili brodovima.

Preporučeni raspon tlaka za transport CO₂ cjevovodom je okvirno između 80 i 150 bar, uz, u postojećim projektima, tipični raspon tlakova od 100 do 130 bar. Kada je poznat točan sastav CO₂ s primjesama iz industrijskog postrojenja, bitno je utvrditi hoće li se preporučeni uvjeti tlaka nalaziti u „sigurno kapljevitom području“, tj. daleko od krivulje zasićenja, ili u plinskom (iznad krikondenterma dvofaznog područja) tj. superkritičnom. Slične uvjete može se pronaći u znanstvenim publikacijama proizašlim iz različitih projekata (npr. Patchigolla i Oakey, 2013), u priručniku Mohitpoura i dr. (2007) u izdanju ASME-a, te smjernicama za CCS (Forbes i dr., 2008) u izdanju WRI-a.

Unutar nekoliko projekata transport CO₂ ispitivan je pomoću tzv. protočne petlje (engl. *flow loop*, FL) kako bi se procijenili učinci uvjeta protoka na pojavu korozije i kamenca. Protočna petlja se koristi za ispitivanje i performansi toka ugljičnog dioksida tijekom transporta. To

uključuje konstrukciju zatvorenog sustava koji simulira uvjete transporta CO₂, poput tlaka, temperature i brzine protoka. Ovaj sustav obično se sastoji od testnog spremnika, pumpe ili kompresora, izmjenjivača topline i uređaja za mjerenje koji prati brzinu protoka i tlak CO₂. Tijekom testiranja u flow-loop sustavu, CO₂ se utiskuje u sustav i cirkulira kroz petlju kontroliranom brzinom protjecanja i srednjim tlakom protočnog sustava. Izmjenjivač topline se koristi za kontroliranje temperature CO₂, što je važno za održavanje stabilnosti CO₂ tj. sprječavanje fazne promjene stanja tijekom transporta. Mjerni uređaj se koristi za praćenje tlaka i brzine protjecanja CO₂ te za otkrivanje bilo curenja ili drugih problema koji se mogu pojaviti tijekom transporta. Može se koristiti za procjenu performansi različite opreme i tehnologija transporta, poput pumpi, kompresora i ventila te za identificiranje bilo kakvih potencijalnih problema ili problema koji se mogu pojaviti prije transporta toka CO₂ u punom kapacitetu.

Sveukupno, protočna petlja je važan alat za procjenu izvedivosti i sigurnosti transporta CO₂ te za osiguravanje da se CO₂ (manje čistoće) transportira na pouzdan i učinkovit način. Da bi se dobila preciznija simulacija s pravim sastavom CO₂ smjese, moguće je umiješati poznate količine različitih nečistoća u flow-loop sustav. Postupak dodavanja nečistoća u flow-loop sustav se naziva "spiking" i može se koristiti za provjeru preciznosti mjerenja i kalibraciju senzora te za procjenu učinka nečistoća na ponašanje toka CO₂ smjese tijekom transporta.

Mjerenja se uspoređuju s očekivanim vrijednostima izračunatim (tj. simuliranim u PVT softveru ili numeričkom proračunu protjecanja tj. padu tlakova i razdvajanju faza na različitim mjestima u cjevovodu) na temelju poznatih količina dodanih nečistoća. Ovo omogućuje precizniju procjenu sastava CO₂ i primjesa te pomaže u identificiranju i kvantificiranju maksimalnih udjela nečistoća za pojedine dijelove CCS lanca.

Dakle, očekuje se da će nečistoće utjecati na širok raspon termodinamičkih i drugih svojstava važnih za transport CO₂ cjevovodom, što posljedično utječe na parametre cjevovoda kao što su promjer, debljina stijenke, ulazni tlak, minimalni dopušteni radni tlak i udaljenost između *booster* stanica za održavanje tlaka. Donja granica tlaka u cjevovodu određena je faznim ponašanjem CO₂ i trebala bi biti dovoljna za održavanje jednofaznih uvjeta, dok je gornja granica tlaka uvjetovana ekonomskim i fizikalnim (cijev) parametrima. Što se tiče temperatura, gornja granica temperature određena je temperaturom na izlazu kompresorske stanice i

temperaturnom granicom materijala vanjske obloge cjevovoda, dok je donja granica određena zimskom temperaturom tla okolnog tla (Mohitpour i dr., 2012).

Niže okolne i ulazne temperature rezultiraju manjim gubitcima tlaka i povoljnije su za transport CO₂. Nema potrebe postavljati temperaturnu granicu za CO₂ ako se tlakovi održavaju iznad kritičnih vrijednosti jer se neće formirati plinovita faza. Za transport tekućeg CO₂ potrebne su tanje cijevi u usporedbi sa superkritičnim CO₂ kada se transportira pod istim uvjetima tlaka u cjevovodu. Kada se dva ili više tokova pomiješaju tijekom transporta, novi sastav tekućine ima veliki utjecaj na fazno ponašanje (tj. mijenja se oblik i veličina dvofaznog područja u p-T dijagramu). Kako CO₂ protječe duž cjevovoda, tlak pada, tekućina se širi što rezultira povećanom brzinom, što dodatno povećava gubitak tlaka uz mogućnost dvofaznog protoka.

2.3.2. Skladištenje

CO₂ se pokušava uhvatiti iz velikih emisija i sigurno ga skladištiti u duboke slane akvifere (engl. *Deep Saline Aquifers*, DSA), iscrpljena ležišta ugljikovodika ili ga koristiti u EOR metodama. Na teoretskoj osnovi dokazano je kako CO₂ može biti učinkovit geofluid za proizvodnju geotermalne energije (engl. *CO₂-Plume Geothermal*, CPG). Nečistoće u sastavu kaptiranog CO₂ mogu negativno utjecati na rad i učinkovitost sustava za hvatanje i skladištenje ugljika (CCS) na sljedeće načine:

- mogu uzrokovati koroziju i trošenje opreme: nečistoće, poput vodene pare, kisika i određenih kiselina, mogu uzrokovati koroziju i habanje opreme koja se koristi u CCS sustavima, kao što su cjevovodi, kompresori i ventili. To može dovesti do skupih popravaka i održavanja, a može i smanjiti ukupni radni vijek opreme.
- nečistoće mogu povećati troškove CCS: mogu povećati troškove zbog dodatnih potrebnih koraka za uklanjanje nečistoća i smanjenja učinkovitosti CCS procesa. Na primjer, prisutnost vodene pare može zahtijevati upotrebu dodatne opreme za dehidraciju kako bi se ona uklonila iz toka CO₂, što može povećati energetske i operativne troškove.
- mogu utjecati na kvalitetu CO₂: na primjer, prisutnost vodene pare može dovesti do stvaranja ugljične kiseline, koja može sniziti pH vrijednost transportiranog CO₂ i učiniti fluid kiselijim. To može učiniti tok CO₂ manje prikladnim za krajnju upotrebu, kao npr. povećanje iscrpka nafte ili primjene kada se on koristi u hrani i piću.

Općenito, nečistoće u toku CO₂ mogu značajno utjecati na ponašanje i učinkovitost CCS sustava, stoga je važno smanjiti njihovu prisutnost što je više moguće kako bi se osigurao uspjeh CCS procesa.

Sastav CO₂ toka/struje određuje dizajn kompresijskog i transportnog sustava, a može imati značajan utjecaj na utiskivanje u ležište, zbog pomaknute radne granice u faznom dijagramu. Na taj način se mijenjaju i granice stabilnosti tijekom operacija utiskivanja.

2.4. Parametri projektiranja sustava transporta CO₂ cjevovodom

Pri projektiranju cjevovoda za transport CO₂ razmatraju se cjelovitost cjevovoda, osiguranje protoka, sigurnost te utjecaj na okoliš. Dizajn se uvelike oslanja na termofizička svojstva fluida u protoku. Visoki tlak i temperatura CO₂ s primjesama otežavaju eksperimentalnu provjeru faznog ponašanja, nastanka korozije i sl.

Glavni parametri projektiranja transporta CO₂ cjevovodom su:

- 1) Održavanje uz što se vežu čvrstoća cijevi (vanjski promjer, debljina stijenke, odabir materijala i projektiranje zaštite cijevi od propadanja). Za održavanje je bitna procjena korozivnosti, odnosno potrebno je poznavati p-T uvjete protjecanja, granične uvjete brzina protjecanja i sastav toka CO₂.
- 2) Energija za transport koja je vezana uz cijenu transporta, a istovremeno i uz p-T uvjete koji utječu na stavke navedene ad (1).

Zbog toga se transport cjevovodom najčešće projektira na temelju klasifikacije prema udaljenosti, tlaku protjecanja i godišnjoj količini tj. brzini protjecanja (Tablica 2-2). Pad tlaka u cjevovodu, proračun promjera i brzina protoka u cjevovodu najvažniji su parametri u projektiranju cjevovoda za transport CO₂. U Tablici 2-2. nalazi se podjela cjevovoda prema uvjetima protjecanja i duljini.

Tablica 2-2. Podjela cjevovoda prema duljini i uvjetima protjecanja (IEAGHG,2013)

	mali	srednji	veliki	broj dostupnih podataka
duljina, km	1,9-97	116-380	656-808	28
vanjski promjer, mm	152-270	305-508	600-921	26
debljina stijenke, mm	5,2-9,5	10-13	19-27	12
maksimalni kapacitet, Mtpa	0,06-2	2,6-7	10-28	26
minimalni tlak, bar	3-10	31-35	72-151	14
maksimalni tlak, bar	21-40	98-145	151-200	17
snaga početnog kompresora, MW	0,2-8	15-17	43-68	16

Uz prisustvo vode u toku CO₂, stvara se ugljična kiselina koja može uzrokovati koroziju u rasponu od 1 do 45 mm/godišnje. Većina čelika i legura, uključujući niskolegirane čelike, feritno-martenzitne (F/M), austenitne nehrđajuće čelike, legure na bazi Ni, Zr i Ti ispitane su s gledišta čvrstoće materijala i korozije. Odabir prikladnih materijala ovisi o mnogo čimbenika, uključujući operativne sustave, temperature i korozivnost okoline u kojoj se polaže cijev. Legure Zr i Ti su obično skuplje, i širina njihove primjene je stoga manje istražena. Zbog isplativosti, niskolegirani čelici (2-3 mas. % Cr) mogu se, umjesto nehrđajućih čelika i legura na bazi Ni, koristiti za transport na malim udaljenostima u manje korozivnim uvjetima, u koje spada i transport toka CO₂ izuzetno visoke čistoće.

Za transport se koriste cijevi ugljičnog čelika, općenito u klasama X65 ili X70 za rad pod visokim tlakom.

2.5. PVT analize

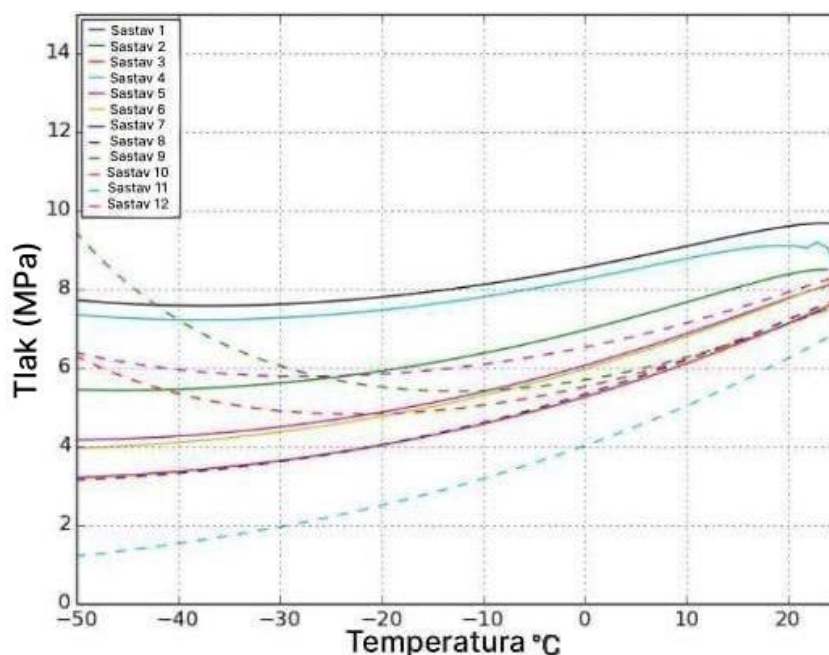
PVT analize fluida sastava s velikim udjelom CO₂ izbjegavaju se radi očuvanja skupocjene laboratorijske opreme. Iz tog razloga postoje publicirane analize. PVT odnose matematički se opisuje jednadžbama stanja, koje su razvijene za pojedine skupine spojeva kakve se mogu pronaći u specifičnim situacijama. U naftno-plinskoj industriji najviše se koriste kubične jednadžbe razvijene od Soaveove modifikacije (1972) jednadžbe Redlicha i Kwonga (1949) i Peng-Robinsonove (1976).

Kako bi se moglo precizno simulirati PVT odnose u širem rasponu uvjeta, uz poznati sastav fluida se podešavaju parametri JS, dok se simulacijski ne potvrde rezultati jednaki eksperimentalnim. Međutim, eksperimentalni podatci analize sastava kakav se očekuje nakon kaptiranja CO₂ su jako rijetki.

Arai i dr. (2014) objavili su vrijedan i opsežan set rezultata laboratorijskih mjerenja za binarne smjese CO₂ i N₂ te CO₂ i metana. Mjerenja su rađena pri ambijentalnim ili nižim temperaturama za širok raspon tlakova (do 150 bar).

Al Ghafri i dr. (2014) objavili su puno podataka o ternarnom sustavu H₂O – CO₂ – CH₄ na temperaturama do 40°C. Lachet i dr. (2009) objavili su numeričke analize binarnih smjesa CO₂ – SO₂, do 60°C i 90 bar.

Neki autori su također, na temelju istraživanja literature, producirali fazne dijagrame za različite sastave CO₂ *streama* (Wetenhall i dr., 2014). Obično se nastoje izbjeći analize unutar dvofaznog područja, tako da je najbitniji tlak pri kojem CO₂ prelazi potpuno u tekuću (kapljevitu) fazu, odnosno tlak pri kojem je CO₂ sastav u plinskom području. Na Slici 2-1. prikazane su krivulje tlakova zasićenja u ovisnosti prema tlaku i temperaturi.



Slika 2-1. Krivulje tlakova zasićenja za različite sastave iz literature (Wetenhall i dr., 2014)

Najveći utjecaji nečistoća CO₂ mogu se uočiti primjenom tehnologije oksidacijskog izgaranja za hvatanje CO₂, pošto se u tom setu tehnologija i može pojaviti najviše nečistoća. Većina nečistoća povećava tlak zasićenja, što znači da je potrebna veća energija kako bi se smjesu komprimiralo do jednofaznog kapljevitoeg ili superkritičnog područja. Nečistoće utječu na promjene gustoće, tlaka, temperature, kritični tlak i temperaturu te viskoznost. Točno određivanje gustoće i viskoznosti CO₂ s nečistoćama poboljšat će točnost modela projektiranja promjera cjevovoda.

Kako se u geološko skladište CO₂ uvijek utiskuje tlakovima koji su iznad krivulja zasićenja (granica faza), CO₂ će, bez obzira na udio nečistoća, biti u kapljevitom, tj., pošto će se (ukoliko se transportira hladniji) ubrzo zagrijati do ležišne temperature koja je sigurno veća od 31 °C, nalaziti će se u superkritičnom području. U transportu se nastoji izbjeći dvofazno protjecanje i posljedične fluktuacije u brzini protjecanja.

Fazno ponašanje CO₂ također ovisi o temperaturi. Do promjene tlaka i temperature može doći po dužini cjevovoda zbog gubitka tlaka uslijed trenja, ekspanzijskog rada fluida i izmjene topline s okolinom. Temperatura na izlazu iz kompresorske stanice postavlja gornju temperaturu, a temperatura tla/okoliša postavlja donju temperaturu cjevovoda.

3. ULAZNI PODATCI I METODA PROCJENA ELEMENTA LANCA

3.1. Sastav i svojstva komponenata

Kako se u Republici Hrvatskoj, unutar trenutno aktualnog projekta hvatanja CO₂ u tvornici cementa, razvija tehnologija *Polysius OxyFuel*, za demonstraciju parametara potrebnih u analizi transporta i skladištenja uzet je i adekvatan sastav (z_i), a za proračun potrebnih svojstava potrebno je poznavati i ostala svojstva pojedinačnih komponenata: kritičnu temperaturu i tlak – T_c , P_c , acentrični faktor – ω , molarnu masu – M , relativnu gustoću – γ , temperaturu vrelišta – T_b (Tablica 3-1). Za proračune kubičnom jednadžbom stanja (Peng i Robinson, 1976), potrebno je poznavati i binarne interakcijske koeficijente (Tablica 3-2).

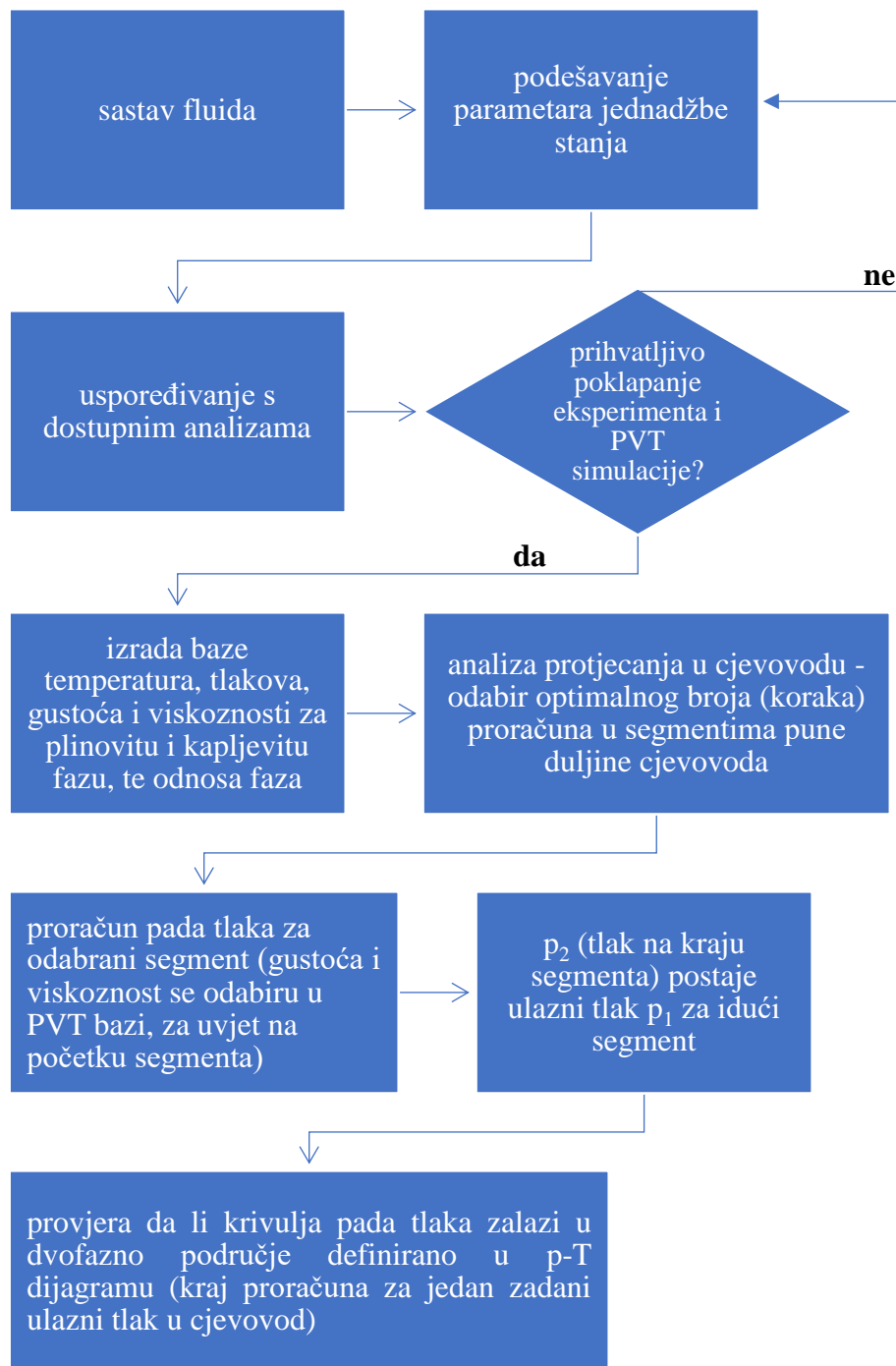
Tablica 3-1. Komponentni sastav fluida hvatanog oxyfuel tehnologijom

i	z_i	T_c	P_c	ω	M	γ	T_b	
	dij. jed.	K	10 ⁵ Pa		g/mol	(zrak = 1)	K	
1	CO ₂	0.9284	304.19	73.82	0.228	44.01	0.818	194.69
2	N ₂	0.052	126.2	34.6	0.0377	28.013	0.809	77.34
3	O ₂	0.019	154.58	50.43	0.0222	31.999	11.044	90.19
4	SO ₂	0.0006	430.64	78.9	0.256	64.066	0.5897	263.137

Tablica 3-2. Binarni interakcijski parametri

	CO ₂	N ₂	O ₂	SO ₂
CO ₂	0	0	0	0.001129
N ₂	0	0	0	0.001627
O ₂	0	0	0	0.004282
SO ₂	0.001129	0.001627	0.004282	0

Podatci iz ove dvije tablice predstavljaju temelj za proračun pada tlaka u cjevovodu, kada se radi o smjesi, a ne čistoj tvari ili jednostavnom (binarnom, ternarnom) sustavu (Slika 3-1).



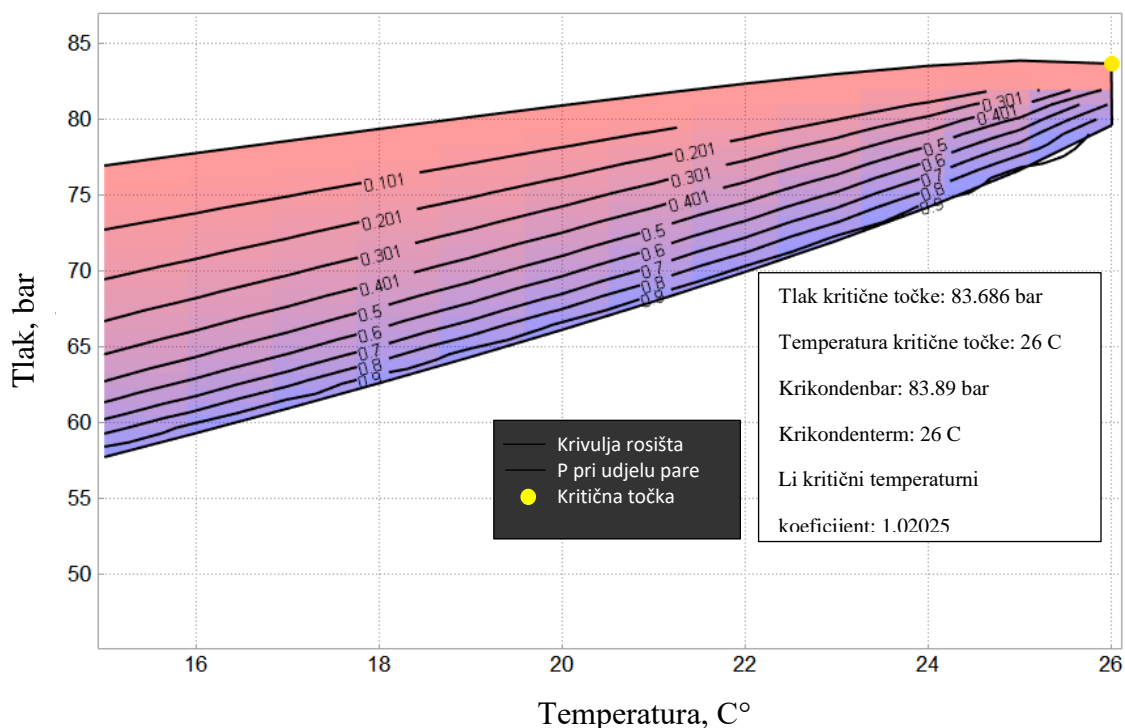
Slika 3-1. Postupak proračuna uvjeta protjecanja CO₂ toka

4. REZULTATI

4.1. Svojstva fluida i očekivani p-T-x uvjeti nakon hvatanja CO₂

Prije transporta CO₂ se hvata iz dimnih plinova industrijskih procesa ili prirodnih izvora i pročišćava se. Hvatanje je najskuplja komponenta CCS lanca, koja čini 50%, a s troškovima kompresije, do 90% ukupnih CCS troškova. Nakon transporta CO₂ do mjesta skladištenja, skladišti se u iscrpljenim naftnim i plinskim poljima ili slanim akviferima. CO₂ se može transportirati pod niskim tlakom (plinska faza ili ukapljeni CO₂) ili visokim tlakom (gusta faza, tj. čista, pothlađena kapljevinna ili superkrični fluid). Minimalni poželjni tlak je funkcija diferencijalnog tlaka potrebnog za protok, a da se izbjegne promjena faza.

Koristeći Peng i Robinsonovu jednadžbu stanja (1976) i komercijalni PVT simulator tvrtke Rock Flow Dynamics (RFDYN, simulator tNavigator), prvo je izrađen fazni dijagram za sastav CO₂ toka iz Tablice 3-1 (Slika 4-1).



Slika 4-1. Fazni dijagram za sastav CO₂ toka iz Tablice 3-1.

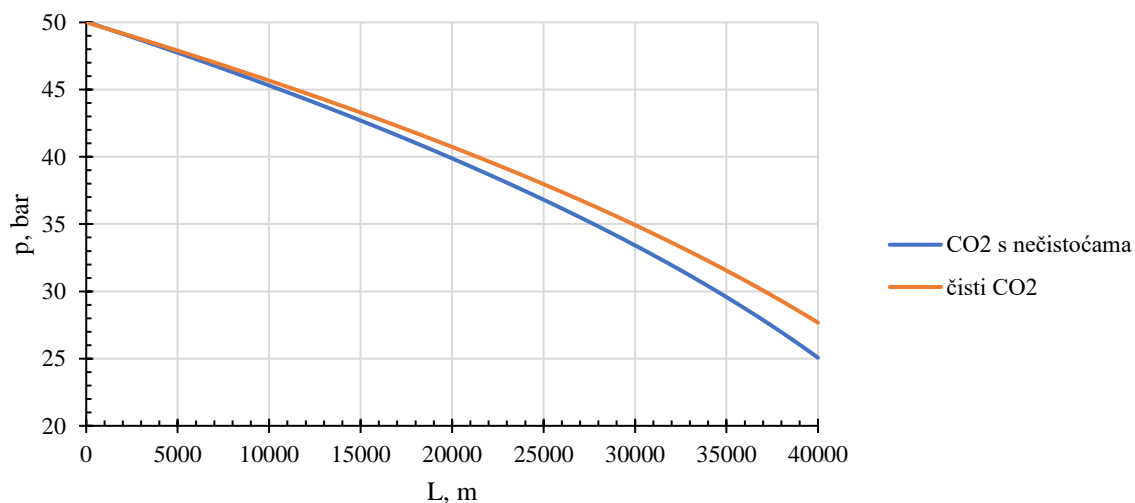
Fazni dijagram je potreban za usporedbu s proračunom pada tlaka u cjevovodu, kako u nijednom segmentu protjecanja ne bi nastali uvjeti dvofaznog protjecanja.

Za transport je odabran ulazni tlak $p_1 = 50$ bar, temperatura $T = 50^\circ\text{C}$ uz pretpostavke cjevovoda od 40 km, unutrašnjeg promjera cijevi $D = 0,325$ m i apsolutne hrapavosti stijenke $e = 0.3$ mm.

Drugi poseban dio analize se sastojao od izrade tablica gustoće i viskoznosti (Dodatak 1), prema kojima će se raditi interpolacija, čime se dobivaju znatno precizniji podatci nego analitički, bez korištenja kubične jednadžbe stanja (npr. korištenjem Standing-Katzovog dijagrama i korelacijama).

Izrađen je kratki Python kod, koji se koristi tim tablicama kao bazom podataka za interpolaciju (engl. *lookup table*) i proračun pada tlaka u koracima. Za čisti CO_2 je korišten CoolProp modul, koji daje identične rezultate kao i Span i Wagnerova (1996) jednadžba za čisti CO_2 , koja je poznata kao najpreciznija jednadžba za ovu tvar.

Proračun je rađen korištenjem Colebrook i Whiteove jednadžbe (1937) za faktor trenja, zatim Darcy-Weisbachove za pad tlaka, numerički, u dovoljno malim koracima da se promjena gustoće i viskoznosti na udaljenosti za jedan korak može zanemariti. Uspoređeni su rezultati dobiveni za proračun s čistim CO_2 (Slika 4-2).



Slika 4-2. Usporedba pada tlaka u ovisnosti o duljini cjevovoda za čisti CO_2 i CO_2 s nečistoćama.

5. ZAKLJUČAK

Kada se u toku CO₂ nalazi značajan udio nečistoća (za CO₂-EOR procese se najčešće koristi CO₂ visoke čistoće, iznad 98% mol), očite su i razlike uvjeta u kojima se takav CO₂ može transportirati do skladišta. Ukoliko se radi o transportu brodovima, sigurno je potrebno ukapljivanje CO₂, što uključuje i utrošak energije za hlađenje. U slučaju cjevovoda, problemi koji mogu nastati su zaostajanje kapljevine, korozija i dr. stoga je potrebno izbjeći uvjete protjecanja pri kojima se takvi problemi najbrže javljaju. U radu su demonstrirani rezultati proračuna pada tlaka za slučaj protjecanja čistog CO₂ i sastava CO₂ toka kakav se očekuje nakon hvatanja u tvornici cementa.

Na faznom dijagramu je uočljivo kako je za slučaj "uhvaćenog" CO₂ odnosno CO₂ s nečistoćama, dvofazno područje bitno šire nego u slučaju čistog CO₂, što znači da bi do dvofaznog protjecanja moglo doći i pri nižim (protjecanje u plinovitom području) i pri višim tlakovima (u kapljevitom području) u odnosu na čisti CO₂. U konkretnom slučaju tvornice cementa, razmatraju se uvjeti protjecanja pri ulaznom tlaku od 50 bara, te je pokazano kako tlak pada za oko 100% od ulaza u cjevovod do izlaza nakon 40 km.

Proračun je rađen u segmentima zbog preciznije primjene utjecaja gustoće i viskoznosti fluida. Primjerice, ukoliko se uvrste uvjeti za čisti CO₂ i cijeli segment protjecanja (ukupnu duljinu cjevovoda), tlak na izlazu bio bi 33,7 bar. Kada se računa u segmentima po 100 m, za čisti CO₂ izlazni tlak iznosi 27,7 bar, a kada se uzme u obzir sastav CO₂ toka, izlazni tlak iznosi 25 bar.

Ovo pokazuje kako je sukcesivan proračun u malim segmentima precizniji od proračuna za cijelu duljinu cjevovoda odjednom, pri čemu se u tako malim segmentima može i zanemariti promjena gustoće i viskoznosti, te je primjenjiva opća Darcy-Weisbachova jednadžba, umjesto one izvedene za protjecanje plina i to u svim prihvatljivim uvjetima (područje kapljevine i područje plinovitog stanja).

Kako je izrada baze podataka za pojedini sastav posebno zahtjevnja (što je olakšano korištenjem komercijalnog simulatora tNavigator - PVT), vidljiv je i njezin značaj – naime, podatci u bazi se trebaju promijeniti za svaki novi sastav, međutim ukoliko nečistoće čine uvijek

iste komponente, najbitniji prethodni korak bi bilo eksperimentalno dobivanje PVT podataka kako bi se jednadžba stanja mogla modificirati da daje još bolje rezultate.

U proračunu nije uzet u obzir prijenos topline, niti moguće promjene nadmorske visine u trasi cjevovoda. Ovo bi obuhvaćalo pretpostavke stvarnog položaja cjevovoda, vremenskih uvjeta, dubina zakapanja cijevi i takav opseg analiza bi uveliko premašio opseg završnog rada. Upravo u tom dijelu postoji prostor za budući rad i istraživanje, nakon čega je moguć i proračun debljine stijenke cijevi, uvjeti kompresije i sve ostalo potrebno za analizu kapitalnih i operativnih troškova transporta.

6. POPIS LITERATURE

1. AL GHAFRI, S. Z., FORTE, E., MAITLAND, G. C., RODRIGUEZ-HENRIGUEZ, J. J., & TRUSLER, J. M. (2014). Experimental and modeling study of the phase behavior of (methane+ CO₂+ water) mixtures. *The Journal of Physical Chemistry B*, 118(49), 14461-14478.
2. ARAI, Y., KAMINISHI, G. I., & SAITO, S. (1971). The experimental determination of the PVTX relations for the carbon dioxide-nitrogen and the carbon dioxide-methane systems. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 4(2), 113-122.
3. COLEBROOK, C. F., & WHITE, C. M. (1937). Experiments with fluid friction in roughened pipes. Proceedings of the Royal Society of London. *Series A-Mathematical and Physical Sciences*, 161(906), 367-381.
4. FORBES, S. M., VERMA, P., CURRY, T. E., FRIEDMANN, S. J., & WADE, S. M. (2008). *Guidelines for carbon dioxide capture, transport and storage*. World Resources Institute, 10 G Street, NE Suite 800, Washington, DC 20002
5. Heidelbergmaterials (2023). <https://www.heidelbergmaterials.com/en/ecra-oxyfuel>, pristup: 26. lipnja 2023.
6. HERRON, S., & MYLES, P. (2013). Quality Guidelines for Energy System Studies—CO₂ Impurity Design Parameters. *NETL (National Energy Technology Laboratory)*.
7. IEAGHG, 2013. CO₂ pipeline infrastructure report 2013/2018.
8. LACHET, V., DE BRUIN, T., UNGERER, P., COQUELET, C., VALTZ, A., HASANOV, V., ... & RICHON, D. (2009). Thermodynamic behavior of the CO₂+ SO₂ mixture: Experimental and Monte Carlo simulation studies. *Energy Procedia*, 1(1), 1641-1647.
9. MOHITPOUR, M., GOLSHAN, H., & MURRAY, M. A. (2007). *Pipeline design & construction: a practical approach*. American Society of Mechanical Engineers. ASME Press, ISBN: 0-7918-0257-4,9780791802571
10. PATCHIOLLA, K., & OAKEY, J. E. (2013). Design overview of high pressure dense phase CO₂ pipeline transport in flow mode. *Energy Procedia*, 37, 3123-3130.
11. PELETIRI, S.P., RAHMANIAN, N. and MUJTABA, I.M., 2018. CO₂ Pipeline design: A review. *Energies*, 11(9),p.2184.

12. PENG, D. Y., & ROBINSON, D. B. (1976). A new two-constant equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 15(1), 59-64.
13. REDLICH, O., & KWONG, J. N. (1949). On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. *Chemical reviews*, 44(1), 233-244.
14. SOAVE, G. (1972). Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical engineering science*, 27(6), 1197-1203.
15. SPAN, R., & WAGNER, W. (1996). A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa. *Journal of physical and chemical reference data*, 25(6), 1509-1596.
16. Thyssenkrupp (2023). Thyssenkrupp Polysius - driving the industrial transformation. www.thyssenkrupp-polysius.com, pristup: 26. lipnja 2023.
17. Tportal (2023). Nexe i ThyssenKrupp predstavili projekt CO2NTESSA vrijedan 400 milijuna eura. <https://www.tportal.hr/biznis/clanak/nexe-i-thyssenkrupp-predstavili-projekt-co2ntessa-vrijedan-400-milijuna-eura-20230314>, pristup: 26. lipnja 2023.

7. PRILOZI

Dodatak 1. Odnosi faza, gustoće i viskoznosti promatranog CO₂ sastava, za temperature od 0 do 200°C.

t	p	Fv	rho_L	rho_g	mu_L	mu_g	Z oil	Z gas
0	10	1	0	19,66	0	0,015	0	0,94
0	20	1	0	42,32	0	0,015	0	0,87
0	30	1	0	69,29	0	0,015	0	0,80
0	40	1	0	103,22	0	0,016	0	0,72
0	50	0,5918	880,23	132,65	0,08	0,017	0,11	0,68
0	60	0,356	859,99	158,16	0,08	0,018	0,13	0,66
0	70	0,225	837,60	185,65	0,07	0,019	0,16	0,65
0	80	0,1223	813,14	215,61	0,07	0,020	0,18	0,63
0	90	0,0212	786,04	248,7	0,07	0,022	0,21	0,61
0	91,96	0	780,34	0	0,07	0	0,22	0
0	100	0	797,04	0	0,07	0	0,23	0
0	110	0	815,30	0	0,07	0	0,25	0
0	120	0	831,47	0	0,07	0	0,27	0
0	130	0	846,02	0	0,08	0	0,28	0
0	140	0	859,28	0	0,08	0	0,30	0
0	150	0	871,47	0	0,08	0	0,32	0
0	160	0	882,77	0	0,08	0	0,33	0
0	170	0	893,31	0	0,08	0	0,35	0
0	180	0	903,19	0	0,09	0	0,37	0
0	190	0	912,50	0	0,09	0	0,38	0
0	200	0	921,30	0	0,09	0	0,40	0
0	210	0	929,65	0	0,09	0	0,42	0
0	220	0	937,60	0	0,09	0	0,43	0
0	230	0	945,18	0	0,10	0	0,45	0
0	240	0	952,43	0	0,10	0	0,47	0
0	250	0	959,38	0	0,10	0	0,48	0
25	10	1	0	17,73	0	0,016	0	0,95
25	20	1	0	37,36	0	0,016	0	0,91
25	30	1	0	59,37	0	0,016	0	0,85
25	40	1	0	84,44	0	0,017	0	0,80
25	50	1	0	113,66	0	0,018	0	0,74
25	60	1	0	148,75	0	0,018	0	0,68

25	70	1	0	192,84	0	0,020	0	0,61
25	80	1	0	251,98	0	0,022	0	0,54
25	90	1	0	336,19	0	0,026	0	0,45
25	100	1	0	437,01	0	0,033	0	0,39
25	110	1	0	515,45	0	0,039	0	0,36
25	120	1	0	570,17	0	0,044	0	0,36
25	130	1	0	611,19	0	0,048	0	0,36
25	140	1	0	643,99	0	0,051	0	0,37
25	150	1	0	671,39	0	0,054	0	0,38
25	160	1	0	694,97	0	0,056	0	0,39
25	170	1	0	715,71	0	0,058	0	0,40
25	180	1	0	734,26	0	0,061	0	0,41
25	190	1	0	751,05	0	0,063	0	0,43
25	200	1	0	766,41	0	0,065	0	0,44
25	210	1	0	780,57	0	0,067	0	0,45
25	220	1	0	793,71	0	0,068	0	0,47
25	230	1	0	805,97	0	0,070	0	0,48
25	240	1	0	817,48	0	0,072	0	0,50
25	250	1	0	828,32	0	0,074	0	0,51
50	10	1	0	16,18	0	0,017	0	0,96
50	20	1	0	33,62	0	0,017	0	0,93
50	30	1	0	52,52	0	0,018	0	0,89
50	40	1	0	73,10	0	0,018	0	0,85
50	50	1	0	95,65	0	0,018	0	0,82
50	60	1	0	120,49	0	0,019	0	0,78
50	70	1	0	148,02	0	0,020	0	0,74
50	80	1	0	178,65	0	0,021	0	0,70
50	90	1	0	212,76	0	0,022	0	0,66
50	100	1	0	250,49	0	0,023	0	0,62
50	110	1	0	291,50	0	0,025	0	0,59
50	120	1	0	334,63	0	0,028	0	0,56
50	130	1	0	377,98	0	0,030	0	0,54
50	140	1	0	419,55	0	0,033	0	0,52
50	150	1	0	458,00	0	0,036	0	0,51
50	160	1	0	492,82	0	0,038	0	0,51
50	170	1	0	524,09	0	0,041	0	0,51
50	180	1	0	552,17	0	0,043	0	0,51
50	190	1	0	577,48	0	0,046	0	0,51
50	200	1	0	600,44	0	0,048	0	0,52
50	210	1	0	621,38	0	0,050	0	0,53

50	220	1	0	640,60	0	0,052	0	0,54
50	230	1	0	658,35	0	0,053	0	0,55
50	240	1	0	674,82	0	0,055	0	0,55
50	250	1	0	690,17	0	0,057	0	0,57
75	10	1	0	14,89	0	0,018	0	0,97
75	20	1	0	30,65	0	0,018	0	0,94
75	30	1	0	47,37	0	0,019	0	0,92
75	40	1	0	65,11	0	0,019	0	0,89
75	50	1	0	83,96	0	0,019	0	0,86
75	60	1	0	104,00	0	0,020	0	0,84
75	70	1	0	125,30	0	0,020	0	0,81
75	80	1	0	147,91	0	0,021	0	0,78
75	90	1	0	171,85	0	0,021	0	0,76
75	100	1	0	197,08	0	0,022	0	0,73
75	110	1	0	223,50	0	0,023	0	0,71
75	120	1	0	250,91	0	0,024	0	0,69
75	130	1	0	279,02	0	0,026	0	0,67
75	140	1	0	307,48	0	0,027	0	0,66
75	150	1	0	335,89	0	0,029	0	0,65
75	160	1	0	363,86	0	0,030	0	0,64
75	170	1	0	391,04	0	0,032	0	0,63
75	180	1	0	417,20	0	0,034	0	0,62
75	190	1	0	442,16	0	0,036	0	0,62
75	200	1	0	465,85	0	0,037	0	0,62
75	210	1	0	488,26	0	0,039	0	0,62
75	220	1	0	509,40	0	0,041	0	0,63
75	230	1	0	529,34	0	0,043	0	0,63
75	240	1	0	548,14	0	0,044	0	0,63
75	250	1	0	565,90	0	0,046	0	0,64
90	10	1	0	14,22	0	0,019	0	0,98
90	20	1	0	29,15	0	0,019	0	0,95
90	30	1	0	44,82	0	0,019	0	0,93
90	40	1	0	61,28	0	0,019	0	0,91
90	50	1	0	78,57	0	0,020	0	0,88
90	60	1	0	96,71	0	0,020	0	0,86
90	70	1	0	115,73	0	0,021	0	0,84
90	80	1	0	135,63	0	0,021	0	0,82
90	90	1	0	156,39	0	0,022	0	0,80
90	100	1	0	177,97	0	0,022	0	0,78
90	110	1	0	200,30	0	0,023	0	0,76

90	120	1	0	223,25	0	0,024	0	0,75
90	130	1	0	246,70	0	0,025	0	0,73
90	140	1	0	270,45	0	0,026	0	0,72
90	150	1	0	294,31	0	0,027	0	0,71
90	160	1	0	318,09	0	0,028	0	0,70
90	170	1	0	341,58	0	0,030	0	0,69
90	180	1	0	364,62	0	0,031	0	0,69
90	190	1	0	387,06	0	0,033	0	0,68
90	200	1	0	408,80	0	0,034	0	0,68
90	210	1	0	429,76	0	0,035	0	0,68
90	220	1	0	449,90	0	0,037	0	0,68
90	230	1	0	469,21	0	0,038	0	0,68
90	240	1	0	487,69	0	0,040	0	0,68
90	250	1	0	505,35	0	0,041	0	0,69
100	10	1	0	13,81	0	0,019	0	0,98
100	20	1	0	28,23	0	0,019	0	0,96
100	30	1	0	43,29	0	0,020	0	0,94
100	40	1	0	59,03	0	0,020	0	0,92
100	50	1	0	75,44	0	0,020	0	0,90
100	60	1	0	92,56	0	0,021	0	0,88
100	70	1	0	110,38	0	0,021	0	0,86
100	80	1	0	128,89	0	0,021	0	0,84
100	90	1	0	148,07	0	0,022	0	0,82
100	100	1	0	167,88	0	0,022	0	0,80
100	110	1	0	188,26	0	0,023	0	0,79
100	120	1	0	209,11	0	0,024	0	0,78
100	130	1	0	230,34	0	0,025	0	0,76
100	140	1	0	251,83	0	0,026	0	0,75
100	150	1	0	273,44	0	0,027	0	0,74
100	160	1	0	295,03	0	0,028	0	0,73
100	170	1	0	316,48	0	0,029	0	0,73
100	180	1	0	337,64	0	0,030	0	0,72
100	190	1	0	358,42	0	0,031	0	0,72
100	200	1	0	378,71	0	0,032	0	0,71
100	210	1	0	398,45	0	0,034	0	0,71
100	220	1	0	417,60	0	0,035	0	0,71
100	230	1	0	436,10	0	0,036	0	0,71
100	240	1	0	453,96	0	0,038	0	0,71
100	250	1	0	471,16	0	0,039	0	0,72
125	10	1	0	12,88	0	0,020	0	0,98

125	13,79	1	0	17,88	0	0,020	0	0,98
125	17,58	1	0	22,94	0	0,021	0	0,97
125	21,38	1	0	28,07	0	0,021	0	0,96
125	25,17	1	0	33,26	0	0,021	0	0,96
125	28,96	1	0	38,51	0	0,021	0	0,95
125	32,75	1	0	43,83	0	0,021	0	0,95
125	36,54	1	0	49,21	0	0,021	0	0,94
125	40,33	1	0	54,66	0	0,021	0	0,93
125	44,13	1	0	60,17	0	0,021	0	0,93
125	47,92	1	0	65,75	0	0,021	0	0,92
125	51,71	1	0	71,39	0	0,021	0	0,92
125	55,50	1	0	77,09	0	0,021	0	0,91
125	59,29	1	0	82,86	0	0,021	0	0,91
125	63,08	1	0	88,68	0	0,022	0	0,90
125	66,88	1	0	94,57	0	0,022	0	0,90
125	70,67	1	0	100,52	0	0,022	0	0,89
125	74,46	1	0	106,52	0	0,022	0	0,89
125	78,25	1	0	112,58	0	0,022	0	0,88
125	82,04	1	0	118,70	0	0,022	0	0,88
125	85,83	1	0	124,87	0	0,022	0	0,87
125	89,63	1	0	131,10	0	0,023	0	0,87
125	93,42	1	0	137,37	0	0,023	0	0,86
125	97,21	1	0	143,69	0	0,023	0	0,86
125	101	1	0	150,06	0	0,023	0	0,85
150	10	1	0	12,07	0	0,022	0	0,99
150	20	1	0	24,47	0	0,022	0	0,97
150	30	1	0	37,17	0	0,022	0	0,96
150	40	1	0	50,19	0	0,022	0	0,95
150	50	1	0	63,50	0	0,022	0	0,94
150	60	1	0	77,10	0	0,023	0	0,93
150	70	1	0	90,98	0	0,023	0	0,92
150	80	1	0	105,10	0	0,023	0	0,91
150	90	1	0	119,46	0	0,023	0	0,90
150	100	1	0	134,02	0	0,024	0	0,89
150	110	1	0	148,76	0	0,024	0	0,88
150	120	1	0	163,65	0	0,025	0	0,87
150	130	1	0	178,65	0	0,025	0	0,87
150	140	1	0	193,72	0	0,026	0	0,86
150	150	1	0	208,84	0	0,026	0	0,86
150	160	1	0	223,97	0	0,027	0	0,85

150	170	1	0	239,07	0	0,027	0	0,85
150	180	1	0	254,11	0	0,028	0	0,84
150	190	1	0	269,05	0	0,029	0	0,84
150	200	1	0	283,87	0	0,029	0	0,84
150	210	1	0	298,53	0	0,030	0	0,84
150	220	1	0	313,02	0	0,031	0	0,84
150	230	1	0	327,31	0	0,032	0	0,84
150	240	1	0	341,39	0	0,032	0	0,84
150	250	1	0	355,22	0	0,033	0	0,84
175	10	1	0	11,37	0	0,023	0	0,99
175	20	1	0	22,96	0	0,023	0	0,98
175	30	1	0	34,79	0	0,023	0	0,97
175	40	1	0	46,82	0	0,023	0	0,96
175	50	1	0	59,06	0	0,023	0	0,95
175	60	1	0	71,50	0	0,024	0	0,94
175	70	1	0	84,10	0	0,024	0	0,94
175	80	1	0	96,87	0	0,024	0	0,93
175	90	1	0	109,79	0	0,024	0	0,92
175	100	1	0	122,82	0	0,025	0	0,92
175	110	1	0	135,96	0	0,025	0	0,91
175	120	1	0	149,19	0	0,025	0	0,90
175	130	1	0	162,47	0	0,026	0	0,90
175	140	1	0	175,79	0	0,026	0	0,90
175	150	1	0	189,13	0	0,027	0	0,89
175	160	1	0	202,46	0	0,027	0	0,89
175	170	1	0	215,76	0	0,028	0	0,89
175	180	1	0	229,02	0	0,028	0	0,88
175	190	1	0	242,20	0	0,029	0	0,88
175	200	1	0	255,30	0	0,029	0	0,88
175	210	1	0	268,29	0	0,030	0	0,88
175	220	1	0	281,16	0	0,030	0	0,88
175	230	1	0	293,89	0	0,031	0	0,88
175	240	1	0	306,47	0	0,032	0	0,88
175	250	1	0	318,90	0	0,032	0	0,88
200	10	1	0	10,74	0	0,024	0	0,99
200	20	1	0	21,65	0	0,024	0	0,98
200	30	1	0	32,72	0	0,024	0	0,98
200	40	1	0	43,94	0	0,024	0	0,97
200	50	1	0	55,29	0	0,024	0	0,96
200	60	1	0	66,78	0	0,024	0	0,96

200	70	1	0	78,38	0	0,025	0	0,95
200	80	1	0	90,08	0	0,025	0	0,95
200	90	1	0	101,88	0	0,025	0	0,94
200	100	1	0	113,74	0	0,025	0	0,94
200	110	1	0	125,67	0	0,026	0	0,93
200	120	1	0	137,64	0	0,026	0	0,93
200	130	1	0	149,63	0	0,026	0	0,93
200	140	1	0	161,64	0	0,027	0	0,92
200	150	1	0	173,65	0	0,027	0	0,92
200	160	1	0	185,64	0	0,028	0	0,92
200	170	1	0	197,60	0	0,028	0	0,92
200	180	1	0	209,52	0	0,028	0	0,92
200	190	1	0	221,38	0	0,029	0	0,91
200	200	1	0	233,16	0	0,029	0	0,91
200	210	1	0	244,87	0	0,030	0	0,91
200	220	1	0	256,48	0	0,030	0	0,91
200	230	1	0	267,99	0	0,031	0	0,91
200	240	1	0	279,38	0	0,031	0	0,92
200	250	1	0	290,66	0	0,032	0	0,92

Dodatak 2. Python aplikacija za proračun pada tlaka u cjevovodu u koracima

```

from scipy.interpolate import griddata
import numpy as np

points = df[['p', 't']].values
parameter = 'rho_g'
interp = griddata(points, df[parameter].values, (p, T), method='linear')
#
from numpy.ma.core import log10
import numpy as np
from scipy.optimize import fsolve

def f_Colebrook_White(D, Re, e):
    def f(f):
        return 1 / (f ** 0.5) + 2 * log10(e / (3.7 * D) + 2.51 / (Re * f ** 0.5))
    f0 = 0.01
    f = fsolve(f, f0)
    return f[0]

def Reynolds(rho, u, D, mu):
    return rho*u*D/mu

def p_Darcy_Weisbach(v, rho_g, L, f, D):

```

```

dp = f*(L/D)*rho_g*(v**2)/2
return dp
#
p1 = 50*1e5      # p, Pa
T1 = 273.15+50  # T, K
L = 40 * 1000   # m
e = 0.3 / 1000  # pipe roughness, m
D = 0.325       # m (za odabir posluzilo: Peletiri 2018, Table 1)
A = 0.25*np.pi*D**2
mu = 0.01823345 # Pas
qm = 700 * 1e6 / (365*24*3600) # mass flow rate of CO2 stream, kg/s
qv = qm / rho_g # volumetric flow rate at inlet (p1, T1), m3/s
u = qv / A

# iterativni proračun
p_l, t_l, dp_l, rho_g_l = [], [], [], []
dfi = pd.DataFrame(columns=['L', 'p1', 't', 'rho_g', 'u', 'Re', 'ff', 'dp', 'p2'])

nsteps = 400 # broj koraka iteracije
for i in range (nsteps):
    #rho_gas = griddata(points, df[parameter].values, (p1/1e5, T1-273.15),
method='linear')
    rho_gas = CP.PropsSI('D', 'T', T1, 'P', p1, 'CO2') # provjeravano proračunom
za čisti CO2
    qv = qm / rho_gas
    u = qv / A
    Re = Reynolds(rho_gas, u, D, mu)
    ff = f_Colebrook_White(D, Re, e)
    #print(u, rho_gas, L/nsteps, ff, D)
    dP = p_Darcy_Weisbach(v = u, rho_g = rho_gas, L = L/nsteps, f = ff, D = D)
    p2 = p1 - dP
    dfi.loc[i] = [(i+1)*(L/nsteps), p1/1e5, T1-273.15, rho_gas, u, Re, ff, dP/1e5,
p2/1e5]
    p1 = p2
print (df)

```

IZJAVA

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

A handwritten signature in black ink, reading "Klara Bukvić", written over a horizontal line.

Klara Bukvić



KLASA: 602-01/23-01/56
URBROJ: 51-70-12-23-2
U Zagrebu, 08.09.2023.

Klara Bukvić, studentica

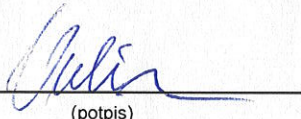
RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-01/23-01/56, URBROJ: 51-70-12-23-1 od 22.05.2023. priopćujemo vam temu završnog rada koja glasi:

UTJECAJ NEČISTOĆA U KAPTIRANOM CO₂ NA ELEMENTE CCS-A

Za mentora ovog završnog rada imenuje se u smislu Pravilnika o izradi i ocjeni završnog rada prof. dr. sc. Domagoj Vulin nastavnik Rudarsko-geološko-naftnog-fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Mentor:

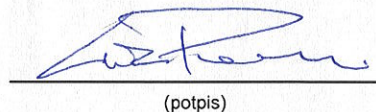


(potpis)

prof. dr. sc. Domagoj Vulin

(titula, ime i prezime)

Predsjednik povjerenstva za
završne i diplomske ispite:

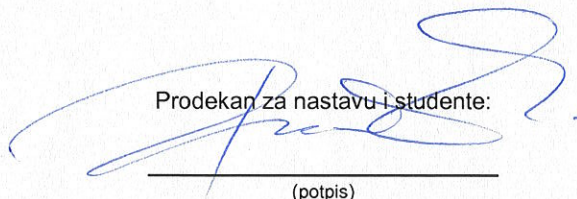


(potpis)

Izv.prof.dr.sc. Luka Perković

(titula, ime i prezime)

Prodekan za nastavu i studente:



(potpis)

Izv.prof.dr.sc. Borivoje
Pašić

(titula, ime i prezime)