

# Termodinamička parametrizacija ugljikovog dioksida u procesu njegovog trajnog skladištenja u vodom zasićena ležišta pri potkritičnom tlaku

---

Zahatek, Dario

Master's thesis / Diplomski rad

2024

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:590245>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-24**



Repository / Repozitorij:

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



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

**TERMODINAMIČKA PARAMETRIZACIJA UGLJIKOVOG DIOKSIDA U  
PROCESU NJEGOVOG TRAJNOG SKLADIŠTENJA U VODOM ZASIĆENA  
LEŽIŠTA PRI POTKRITIČNOM TLAKU**

Diplomski rad

Dario Zahatek

N4321

Zagreb, 2024.

TERMODINAMIČKA PARAMETRIZACIJA UGLJIKOVOG DIOKSIDA U PROCESU NJEGOVOG  
TRAJNOG SKLADIŠTENJA U VODOM ZASIĆENA LEŽIŠTA PRI POTKRITIČNOM TLAKU

Dario Zahatek

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

Sažetak

Ovaj rad prikazuje cjeloviti spregnuti model za termodinamičku parametrizaciju ugljikovog dioksida u procesu njegovog trajnog zbrinjavanja u vodom zasićena iscrpljena plinska ležišta pri potkritičnom tlaku. Utiskivanje u ležišta pri potkritičnom tlaku mogu zbog naglog pada tlaka u perforacijama i pribušotinskoj zoni dovesti do stvaranja hidrata ili smrzavanja ležišne vode uslijed Joule-Thomsonovog efekta. Zbog toga je potrebno provesti pripremu CO<sub>2</sub> korištenjem površinske opreme u vidu povećanja tlaka radi ostvarivanja protoka i njegovog zagrijavanja. Proračun je proveden na jednom hipotetskom primjeru i rezultati pokazuju da model daje kvalitativno očekivana rješenja u smislu potrebne količine rada koja za transport CO<sub>2</sub> cjevovodima iznosi iznad 150 kJ/kg, uz specifično odvedenu toplinu u iznosu od -200 kJ/kg, a za pumpanje CO<sub>2</sub> prije utiskivanja oko 15 kJ/kg. S druge strane, zagrijavanje CO<sub>2</sub> pri utiskivanju treba provesti sa specifičnom potrošnjom topline u iznosu od 250 kJ/kg.

Ključne riječi: trajno skladištenje ugljikovog dioksida u geološke formacije, specifična potrošnja energije, kompresija CO<sub>2</sub>, pumpanje CO<sub>2</sub>, predgrijavanje CO<sub>2</sub>

Diplomski rad sadrži: 51 stranicu, 3 tablice, 14 slika, i 22 reference.

Jezik izvornika: Hrvatski

Pohrana rada: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta, Pierottijeva 6, Zagreb

Mentor: Prof.dr.sc Luka Perković, izvanredni profesor RGNF

Ocjenjivači: Prof.dr.sc Luka Perković, izvanredni profesor RGNF  
Prof.dr.sc. Tomislav Kurevija, redoviti profesor RGNF  
dr. sc. Marija Macenić, docent RGNF

Thermodynamic Parameterization of Carbon Dioxide in the Process of its Permanent Storage in Water-Saturated Reservoirs at Subcritical Pressure

Dario Zahatek

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

Abstract

This paper presents a complete coupled model for the thermodynamic parameterization of carbon dioxide in the process of its permanent disposal in watersaturated depleted gas reservoirs at subcritical pressure. Pressing into reservoirs at subcritical pressure can lead to the formation of hydrates or icing of reservoir water due to a sudden drop in pressure in the perforations and near-well zone due to the Joule-Thomson effect. For this reason, it is necessary to carry out the preparation of CO<sub>2</sub> using surface equipment in the form of increasing the pressure in order to achieve the flow and its heating. The calculation was carried out on a hypothetical example and the results show that the model provides qualitatively expected solutions in terms of the required amount of specific work, which for transporting CO<sub>2</sub> through pipelines is over 150 kJ/kg with specific cooling at around -200 kJ/kg, and for pumping CO<sub>2</sub> prior to injection around 15 kJ/kg. On the other hand, the heating of CO<sub>2</sub> during pressing should be carried out with a specific heat consumption in the amount of 250 kJ/kg.

Keywords: Carbon capture and storage CCS, specific energy consumption, compression of CO<sub>2</sub>, pumping of CO<sub>2</sub>, preheating of CO<sub>2</sub>

Thesis contains: 51 pages, 3 tables, 14 figures, and 22 references.

Original in: Croatian

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

Supervisors: Associate Professor Luka Perković, PhD

Reviewers: Associate Professor Luka Perković, PhD  
Professor Tomislav Kurevija, PhD  
Assistant Professor Marija Macenić, PhD

## SADRŽAJ

SADRŽAJ.....	I
POPIS SLIKA.....	II
POPIS TABLICA.....	III
POPIS KRATICA.....	IV
POPIS KORIŠTENIH OZNAKA I JEDINICA.....	IV
1. UVOD.....	1
1.1. Važnost tehnologije CCS u smanjenju emisija stakleničkih plinova do 2050. godine.....	2
2. TEHNOLOGIJA HVATANJA, TRANSPORTA I SKLADIŠTENJA CO <sub>2</sub> .....	4
2.1. Hvatanje CO <sub>2</sub> .....	4
2.2. Transport CO <sub>2</sub> cjevovodima.....	6
2.3. Skladištenje CO <sub>2</sub> .....	8
3. OPIS METODE.....	12
3.1 Matematički model površinske opreme pri transportu i pripremi CO <sub>2</sub> za skladištenje.....	14
3.2 Matematički model strujanja CO <sub>2</sub> u bušotini.....	27
3.3 Matematički model pada tlaka u perforacijama i pribušotinskoj zoni.....	29
3.4 Matematički model odziva tlaka ležišta pri utiskivanju CO <sub>2</sub> .....	36
3.5 Tijek proračuna.....	37
4. ANALIZA SLUČAJA: UTISKIVANJE CO <sub>2</sub> U AKVIFER U UVJETIMA POTKRITIČNOG TLAKA.....	40
4.1 Postavke analize slučaja.....	40
4.2 Analiza rezultata: ovisnost o količini utisnutog CO <sub>2</sub> .....	41
4.3 Analiza rezultata u termodinamičkim p-h dijagramima.....	43
5. ZAKLJUČAK.....	48
LITERATURA.....	49

## POPIS SLIKA

<b>Slika 1-1.</b> Očekivane emisije CO <sub>2</sub> iz različitih sektora do 2050.....	2
<b>Slika 1-2.</b> Prognoze IEA o budućim smanjenjima emisija CO <sub>2</sub> koja su potrebna za stabilizaciju globalne atmosferske razine CO <sub>2</sub> na 14 Gt .....	3
<b>Slika 2-1.</b> Pregled procesa i sustava za hvatanje CO <sub>2</sub> .....	4
<b>Slika 2-2.</b> Shematski prikaz izdvajanja CO <sub>2</sub> iz dimnih plinova (nakon izgaranja).....	5
<b>Slika 2-3.</b> Fazni dijagrami za čisti CO <sub>2</sub> i smjese CO <sub>2</sub> .....	7
<b>Slika 3-1.</b> Shema procesa utiskivanja CO <sub>2</sub> sa svim glavnim elementima i ključnim pozicijama (pozicije 0, 1, 2, 3, 4, 5, w <sub>f</sub> , R).....	12
<b>Slika 3-2.</b> Shema utiskivanja CO <sub>2</sub> u području perforacija i pribušotinske zone.....	30
<b>Slika 1-3.</b> Omjer otopljenog CO <sub>2</sub> u vodi prema tlaku i temperaturi.....	37
<b>Slika 2-1.</b> Glavni parametri procesa u ovisnosti o količini utisnutog plina.....	42
<b>Slika 4-2.</b> Svojstva CO <sub>2</sub> u termodinamičkom p-h dijagramu.....	43
<b>Slika 4-3.</b> Termodinamički p-h dijagram procesa: višestupanjska kompresija s međuhlađenjem i pumpanjem.....	45
<b>Slika 4-4.</b> Termodinamički p-h dijagram procesa: transport CO <sub>2</sub> cjevovodom do lokacije utisa.....	45
<b>Slika 4-5.</b> Termodinamički p-h dijagram procesa: pumpanje i zagrijavanje CO <sub>2</sub> i transport u bušotini.....	46
<b>Slika 4-6.</b> Termodinamički p-h dijagram procesa: pad tlaka u perforacijama i izjednačavanje s parametrima ležišta.....	47

## **POPIS TABLICA**

<b>Tablica 4-1.</b> Postavke analize slučaja: parametri površinske opreme.....	40
<b>Tablica 4-2.</b> Postavke analize slučaja: parametri bušotine, perforacija i pribušotinske zone.....	40
<b>Tablica 4-3 .</b> Postavke analize slučaja: parametri ležišta.....	41

## POPIS KRATICA

IEA – International energy agency  
IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change  
CCS – Carbon Capture and Storage  
MEA – monoetanolamin  
DEA – dietanolamin  
EOS – Equation of State  
°C - Celzijev stupanj  
CO<sub>2</sub> – ugljikov dioksid  
Re – Reynoldsov broj  
Nu – Nusseltov broj  
Pr – Prandtlov broj

## POPIS KORIŠTENIH OZNAKA I JEDINICA

Oznaka	Jedinica	Opis
$p_{CO_2}$	Pa	tlak CO <sub>2</sub> kroz različite faze u procesu
$T_{CO_2}$	°C	temperatura CO <sub>2</sub> kroz različite faze u procesu
$h_{CO_2}$	kJ/kg	specifična entalpija CO <sub>2</sub> kroz različite faze u procesu
$s_{CO_2}$	kJ/kgK	specifična entropija CO <sub>2</sub> kroz različite faze u procesu
$r_k$	-	stupanj povišenja tlaka
$c_{CO_2}$	kJ/kgK	specifični toplinski kapacitet
$g$	m/s <sup>2</sup>	gravitacijsko ubrzanje Zemlje
$q_{mCO_2}$	kg/s	maseni protok CO <sub>2</sub>
$w_k$	kJ/kg	specifičan utrošak rada kompresije CO <sub>2</sub>
$q_k$	kJ/kg	specifična oduzeta toplina kondenzacijom CO <sub>2</sub>
$f$	-	koeficijent trenja u cjevovodu
$L_p$	m	duljina cjevovoda
$\rho_{CO_2}$	kg/m <sup>3</sup>	gustoća CO <sub>2</sub> kroz različite faze u procesu
$A_p$	m <sup>2</sup>	površina poprečnog presjeka cjevovoda
$w$	m/s	brzina strujanja CO <sub>2</sub> u cjevovodu
$q_H$	kJ/kg	specifična dovedena toplina zagrijavanja CO <sub>2</sub>
$\varepsilon$	mm	apsolutna hrapavost cijevi
$\alpha$	W/m <sup>2</sup> K	koeficijent prijelaza topline
$\lambda$	W/mK	koeficijent toplinske vodljivosti



$\eta_{is}$	-	izentropski stupanj djelovanja
$N_w$	-	ukupan broj bušotina
$\Delta p$	Pa	ukupni pad tlaka između dna bušotine i ležišnog tlaka pri strujanju CO <sub>2</sub>
$\Delta p_{perf}$	Pa	pad tlaka kroz perforacije
$\Delta p_s$	Pa	pad tlaka kroz pribušotinsku zonu uslijed skin efekta
$\Delta p_R$	Pa	protutlak ležišta
$q_{v,CO_2}$	m <sup>3</sup> /s	volumni protok CO <sub>2</sub> kroz perforacije
$B_{g,CO_2}$	-	volumni faktor CO <sub>2</sub> s obzirom na prosječnu gustoću $\overline{\rho_{CO_2}}$ i gustoću pri standardnim uvjetima
$\overline{\mu_{CO_2}}$	Pas	prosječna viskoznost CO <sub>2</sub>
$k_R$	mD	propusnost ležišta
$h_R$	m	debljina ležišta
$D_{dp}$	-	koeficijent turbulentnog protoka u zbijenoj zoni
$\beta_{dp}$	-	faktor turbulencije u zoni perforacije
$I_{i,CO_2}$	kg/s/Pa	injektivnost CO <sub>2</sub>
$r_w$	m	polumjer bušotine
$r_e$	m	radijus područja odakle se crpi fluid (djelokrug utjecaja bušotine)
$T_{wf}$	°C	temperatura na dnu bušotine
$T_R$	°C	ležišna temperatura
$p_R$	Pa	trenutni tlak u ležištu
$Z_R$	-	faktor kompresibilnosti plina pri trenutnom tlaku ležišta
$p_{Ri}$	Pa	početni tlak u ležištu prije početka utiskivanja CO <sub>2</sub>
$Z_{Ri}$	-	faktor kompresibilnosti plina pri početnom tlaku ležišta
$G_p$	m <sup>3</sup>	kumulativna proizvodnja plina iz ležišta
$G$	m <sup>3</sup>	početna količina plina u ležištu
$A$	-	faktor heterogenosti ležišta
$\omega$	-	volumni faktor ležišne vode
$G_{in}$	m <sup>3</sup>	količina utisnutog plina
$Z_{CO_2}$	-	faktor kompresibilnosti za CO <sub>2</sub> pri uvjetima u ležištu
$S_{wi}$	%	izvorna zasićenost ležišta vodom
$S_{gi}$	%	izvorna zasićenost ležišta plinom
$C_f$	-	faktor kompresibilnosti stijene

## 1. UVOD

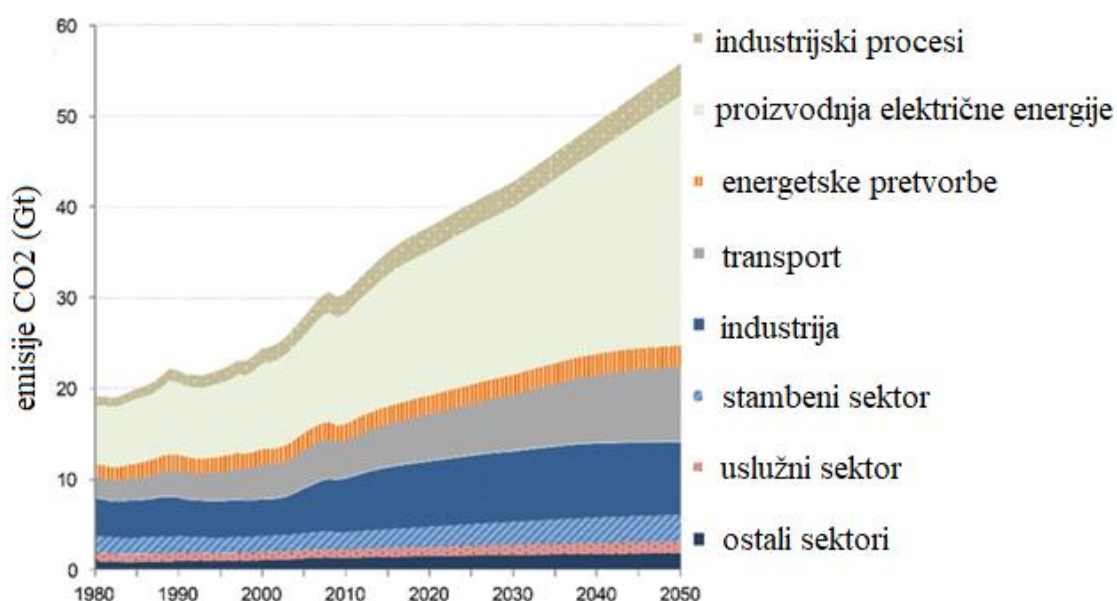
Prema izvješćima Međuvladinog panela za klimatske promjene (engl. *Intergovernmental Panel on Climate Change*, IPCC) emisije ugljikovog dioksida glavni su uzročnik globalnog zagrijavanja, što dovodi do potrebe za istraživanjem mogućnosti njihove redukcije kroz tehnologije poput CCS-a (engl. *Carbon Capture and Storage*) (Intergovernmental Panel on Climate Change [IPCC], 2014). Kako bi se uhvatili u koštac s eksponencijalnim porastom globalnih emisija CO<sub>2</sub>, IPCC je predložio ugljični budžet od 2900 Gt kako bi se ograničio porast prosječne globalne temperature na 2°C do kraja ovog stoljeća u odnosu na razine CO<sub>2</sub> iz predindustrijskog razdoblja. Osim smanjenja antropogenih emisija, sekvestracija ugljika može igrati značajnu ulogu u postizanju ovih ambicioznih ciljeva. Više od 500 Gt CO<sub>2</sub> morat će se pohraniti pod zemljom do kraja ovog stoljeća kako bi se postigao značajniji napredak (Verma et al., 2021). Globalni kapacitet za pohranu CO<sub>2</sub> daleko premašuje ovaj zahtjev, pri čemu većina kapaciteta leži u neistraženim dubokim akviferima. Dosad je globalno uspostavljeno nekoliko velikih komercijalnih CCS projekata, kao što su *Sleipner* i *Snøhvit* u Norveškoj, *Boundary Dam* u Kanadi i *Petra Nova* u SAD-u. Ovi projekti su uglavnom vezani za industrijske postrojenja i postrojenja za proizvodnju električne energije.

Iako CCS tehnologija ima potencijal značajno smanjiti emisije CO<sub>2</sub>, njen trenutni doprinos globalnom smanjenju emisija je relativno malen. Prema izvješću Međunarodne agencije za energiju (engl. *International Energy Agency*, IEA) iz 2022. godine, CCS tehnologije su trenutno zaslužne za hvatanje i skladištenje nekoliko desetaka milijuna tona CO<sub>2</sub> godišnje (International Energy Agency [IEA], 2022), što je daleko manje od potrebnih razina da bi se postigli klimatski ciljevi prema Pariškom sporazumu. Razvoj CCS-a suočava se s brojnim izazovima, uključujući visoke troškove, regulatorne prepreke, ograničenu svijest i podršku javnosti, te tehničke izazove vezane uz transport i skladištenje CO<sub>2</sub>. Međutim, CCS se i dalje smatra ključnom tehnologijom u budućim strategijama smanjenja emisija, posebno u industrijama koje je teško dekarbonizirati, poput cementne i čelične industrije.

Cilj ovog diplomskog rada je prezentirati metodu za sustavno procjenjivanje termodinamičkih parametara CO<sub>2</sub> pri njegovom transportu i pripremi za trajno skladištenje (utiskivanje) u iscrpljeno plinsko ležište pri potkričnom tlaku koje je djelomično zasićeno vodom (akvifer). Procjenom termodinamičkih parametara CO<sub>2</sub> moguće je procijeniti i energetske potrebe za specifičnim radom te specifičnom toplinskom i rashladnom energijom površinske opreme za ostvarivanje procesa utiskivanja.

## 1.1. Važnost tehnologije CCS u smanjenju emisija stakleničkih plinova do 2050. godine

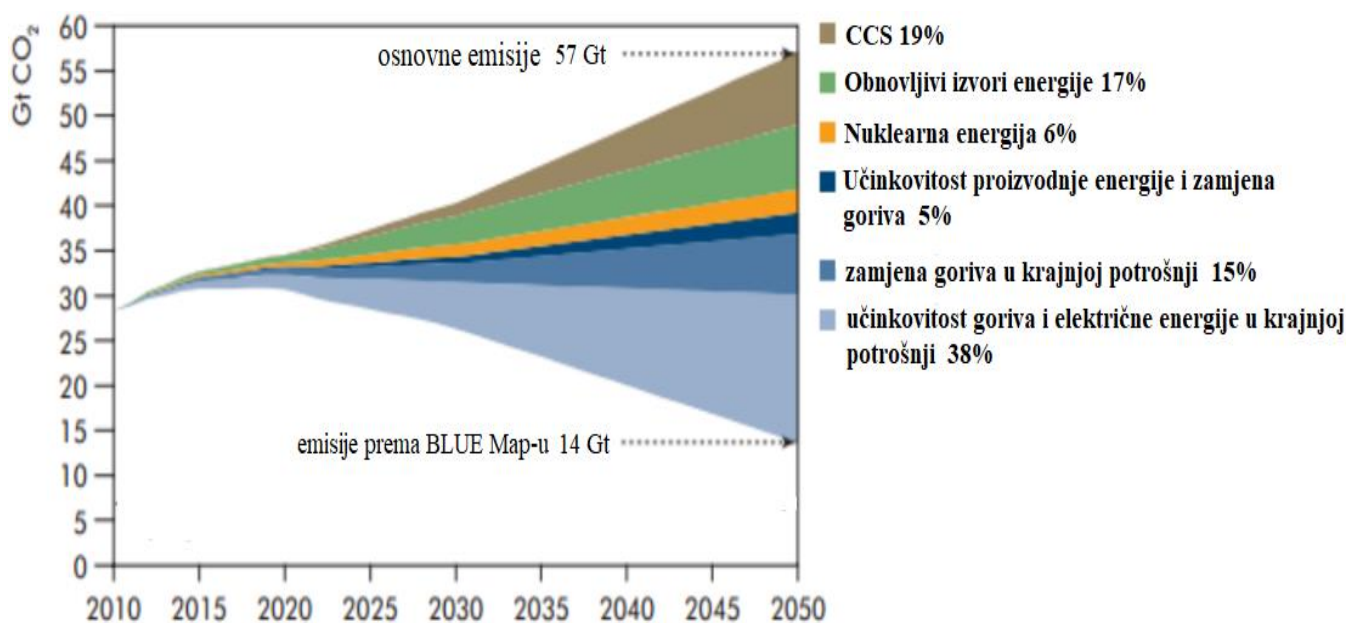
Većina klimatskih promjena u posljednjih 50 godina uglavnom je rezultat ljudskih aktivnosti, a rast populacije je glavni pokretač emisija stakleničkih plinova. Zabilježeno je da oko 87 % emisija CO<sub>2</sub> koje proizvode ljudske aktivnosti dolazi od izgaranja fosilnih goriva. Slika 1-1 prikazuje procjenjene količine emisije CO<sub>2</sub> iz različitih sektora na globalnoj razini do 2050. godine.



**Slika 1-1.** Očekivane emisije CO<sub>2</sub> iz različitih sektora do 2050. (Roy et al., 2022)

Sa slike se jasno uočava da najveće emisije CO<sub>2</sub> potiču iz industrijskih procesa, sektora proizvodnje energije i transformacije energije. Ovi podaci naglašavaju ključnu potrebu za implementacijom CCS tehnologija, posebno u industrijskim procesima gdje se generiraju značajne količine emisija CO<sub>2</sub>. Zbog toga, sve veća zabrinutost zbog globalnog zagrijavanja navela je različite jurisdikcije da pokrenu CCS inicijative u pokušaju borbe protiv klimatskih promjena. Unatoč raznim inicijativama za ublažavanje klimatskih promjena, emisije CO<sub>2</sub> iz energetske sektora porasle su za 1,7 % u 2018. u usporedbi s prethodnom godinom i dosegle 33,1 milijardu tona. Godišnje globalne antropogene emisije CO<sub>2</sub> dosežu 32.000 milijuna tona, dok se trenutačno hvata i iskorištava samo 200 milijuna tona. Ova brojka ukazuje na značajan nesrazmjer između emisija i količine CO<sub>2</sub> koja se trenutno učinkovito koristi ili skladišti. Da bismo do 2050. godine postigli ravnotežu između emisija i uklanjanja CO<sub>2</sub> iz

atmosfera, potrebno je smanjiti globalne emisije po stopi od 3 % godišnje, što iznosi 37 Gt CO<sub>2</sub> (IEA, 2021). Uzimajući u obzir trenutne podatke, jasno je da je nužno povećati napore u hvatanju i skladištenju CO<sub>2</sub> kako bismo se učinkovito borili protiv klimatskih promjena. Međunarodna energetska agencija (IEA) pozvala je na godišnje skladištenje CCS od 6000 MtCO<sub>2</sub> do 2050. godine kako bi se borili protiv rastućeg globalnog zagrijavanja. Međutim, do 2040. godine potrebno je više od 2500 velikih CCS/CCU postrojenja kako bi se ograničio porast prosječne globalne temperature za 2 °C. Slika 1-2 prikazuje potrebna smanjenja emisije kroz različite tehnološke promjene od 2010 – 2050.



**Slika 1-2.** Prognoze IEA o budućim smanjenjima emisija CO<sub>2</sub> koja su potrebna za stabilizaciju globalne atmosfere na razini CO<sub>2</sub> na 14 Gt (Eiken et al.,2013)

Sa Slike 1-2 je vidljivo da smanjenje emisija CO<sub>2</sub> kroz tehnologije hvatanja i skladištenja ugljika (CCS) treba iznositi otprilike 19% kako bi se ispunili klimatski ciljevi do 2050. godine.

## 2. TEHNOLOGIJA HVATANJA, TRANSPORTA I SKLADIŠTENJA CO<sub>2</sub>

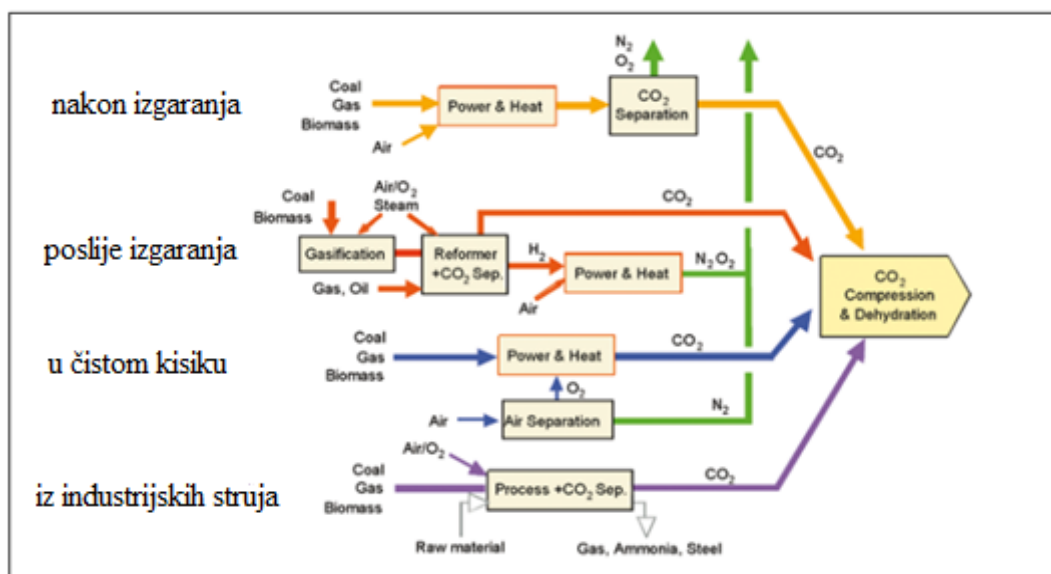
Hvatanje i skladištenje ugljikovog dioksida (CO<sub>2</sub>) je proces koji se sastoji od odvajanja CO<sub>2</sub> iz industrijskih i energetskih izvora, transporta do lokacije za skladištenje i dugoročne izolacije od atmosfere geološkim skladištenjem duboko pod zemljom. U nastavku diplomskog rada bit će ukratko opisana tehnologija CCS sa svojim glavnim komponentama: hvatanjem, transportom i skladištenjem CO<sub>2</sub>. Detaljno će se objasniti proces hvatanja CO<sub>2</sub> iz industrijskih i energetskih izvora, njegov transport cjevovodima do skladišnih lokacija, te način na koji se CO<sub>2</sub> trajno skladišti u geološkim formacijama.

### 2.1. Hvatanje CO<sub>2</sub>

Glavna primjena hvatanja CO<sub>2</sub> vjerojatno će biti na velikim izvorima emisija: termoelektranama na fosilna goriva, postrojenjima za preradu goriva i drugim industrijskim postrojenjima poput onih za proizvodnju željeza, čelika, cementa i raznih kemikalija. Postoje četiri osnovna sustava za hvatanje CO<sub>2</sub> iz korištenja fosilnih goriva (Metz et al., 2005):

- Hvatanje iz industrijskih procesnih struja
- Hvatanje nakon izgaranja
- Hvatanje CO<sub>2</sub> iz izgaranja u čistom kisiku
- Hvatanje prije izgaranja

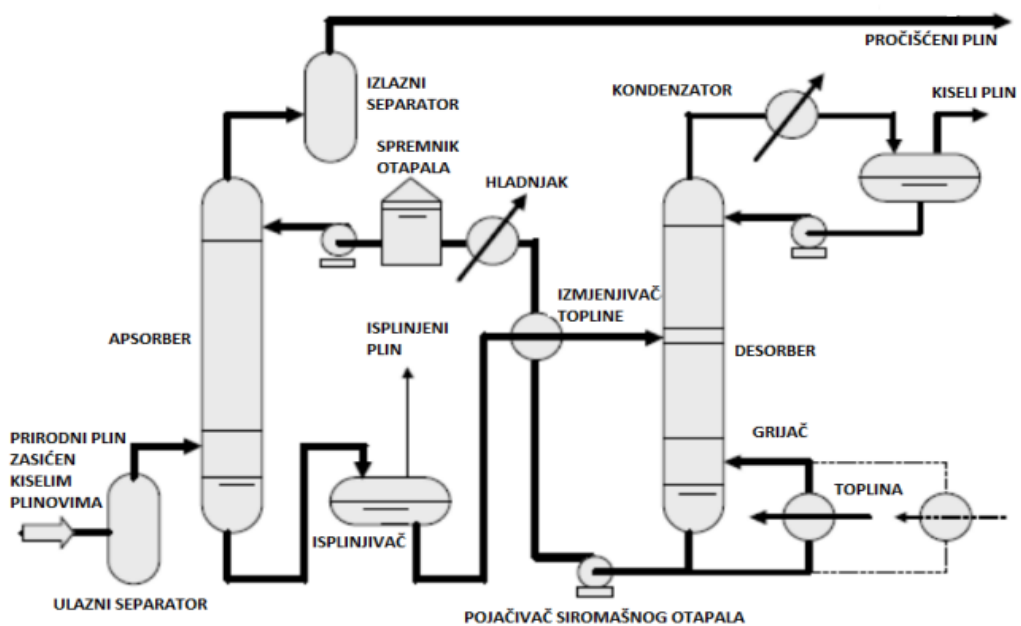
Ovi sustavi su prikazani u pojednostavljenom obliku na Slici 2-1.



Slika 2-1. Pregled procesa i sustava za hvatanje CO<sub>2</sub> (Metz et al., 2005)

CO<sub>2</sub> se hvata iz industrijskih procesnih struja već 80 godina. Trenutni primjeri hvatanja CO<sub>2</sub> iz procesnih struja uključuju pročišćavanje prirodnog plina i proizvodnju sinteznih plinova koji sadrže vodik za proizvodnju amonijaka, alkohola i sintetičkih tekućih goriva. Većina tehnika korištenih za hvatanje CO<sub>2</sub> u navedenim primjerima slična je onima korištenim u hvatanju prije izgaranja.

Hvatanje CO<sub>2</sub> iz dimnih plinova koji nastaju izgaranjem fosilnih goriva i biomase u zraku naziva se hvatanjem nakon izgaranja. U ovom procesu, dimni plinovi koji izlaze iz procesa izgaranja sadrže CO<sub>2</sub> među ostalim plinovima (npr. N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O). Ovi dimni plinovi se usmjeravaju u apsorber. U apsorberu, dimni plinovi u protustrujnom kretanju dolaze u kontakt s tekućom otopinom koja sadrži amine, kao što su monoetanolamin (MEA) ili dietanolamin (DEA). Amini u otopini reagiraju s CO<sub>2</sub> stvarajući karbonatne spojeve. Nakon što se CO<sub>2</sub> apsorbira u aminskoj otopini, otopina se prenosi u regenerator ili desorber. U ovom koraku, otopina se zagrijava ili se smanjuje tlak kako bi se CO<sub>2</sub> oslobodio iz aminskih spojeva. Uobičajeno se koristi zagrijavanje za povećanje temperature otopine, što uzrokuje otpuštanje CO<sub>2</sub>. Kada se CO<sub>2</sub> oslobodi,aminska otopina se regenerira i spremna je za ponovno korištenje (Rackley, 2017). CO<sub>2</sub> se zatim komprimira i transportira do skladišta ili za daljnju uporabu. Cijeli process prikazan je na Slici 2-2.



**Slika 2-2.** Shematski prikaz izdvajanja CO<sub>2</sub> iz dimnih plinova (nakon izgaranja) (Rackley, 2017)

U procesima izgaranja s kisikom (engl. *oxy-fuel combustion*), koristi se gotovo čisti kisik za izgaranje umjesto zraka, što rezultira dimnim plinovima koji se pretežno sastoje od CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O. Ako se gorivo sagorijeva u čistom kisiku, temperatura plamena postaje izuzetno visoka, ali se CO<sub>2</sub> i/ili H<sub>2</sub>O bogati dimni plin može reciklirati u komoru za izgaranje kako bi se moderirala temperatura. Ovaj pristup značajno poboljšava učinkovitost hvatanja CO<sub>2</sub>, jer dimni plinovi sadrže visoke koncentracije CO<sub>2</sub>, čineći hvatanje jednostavnijim i učinkovitijim.

U procesu hvatanja CO<sub>2</sub> prije izgaranja, gorivo se miješa s kisikom ili zrakom i/ili vodikom. Ova reakcija stvara sintetski plin koji se sastoji od ugljičnog monoksida (CO) i vodika (H<sub>2</sub>). Ugljični monoksid (CO) se zatim miješa s vodikom (H<sub>2</sub>O) u katalitičkom reaktoru poznatom kao *shift konverter*. Ovdje, CO reagira s vodikom i prelazi u ugljični dioksid (CO<sub>2</sub>) i dodatni vodik (H<sub>2</sub>). Nakon što se CO<sub>2</sub> stvori u *shift konverteru*, odvaja se od ostatka plina (Rackley, 2017). Ovo se obično postiže fizičkim ili kemijskim apsorpcijskim procesima. Metode apsorpcije mogu uključivati korištenje aminskih otopina, soli, ili fizikalnih adsorbenata.

## 2.2. Transport CO<sub>2</sub> cjevovodima

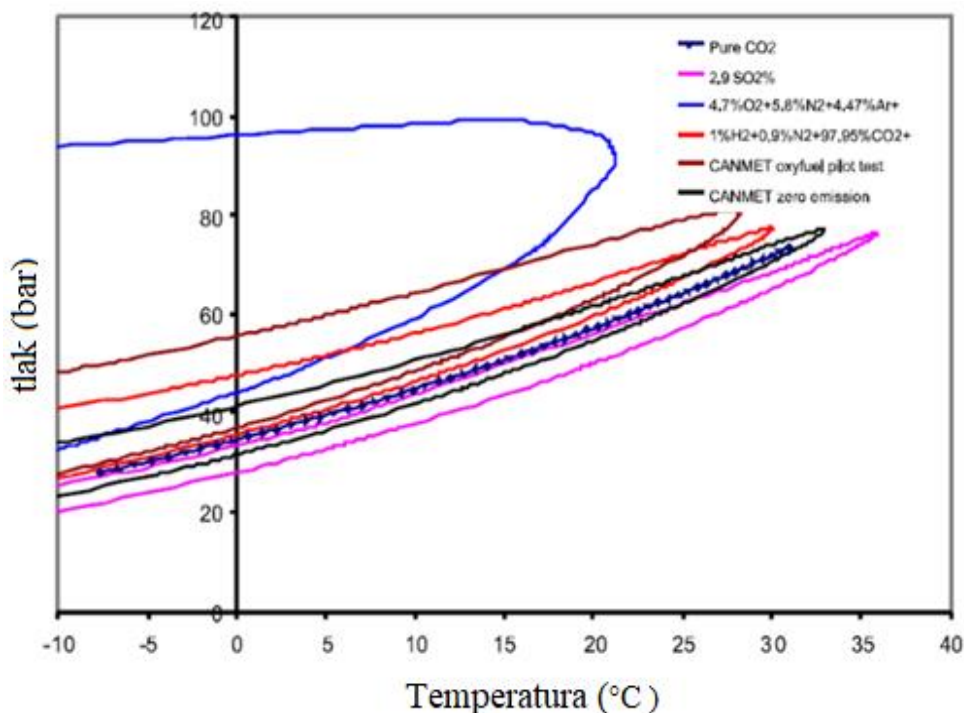
U ovom odjeljku bit će opisan transport CO<sub>2</sub> cjevovodima, budući da će se cjevovod koristiti u metodi koja će biti opisana u nastavku. Osim cjevovodima, CO<sub>2</sub> se može transportirati i brodovima, željeznicom ili kamionima, ovisno o udaljenosti, količini plina i geografskim uvjetima. Svaka od ovih metoda ima svoje prednosti i izazove, pri čemu se cjevovodi najčešće koriste za velike količine CO<sub>2</sub> na duže udaljenosti, dok su druge metode prikladnije za kraće relacije ili manje količine.

Transport ugljičnog dioksida (CO<sub>2</sub>) putem cjevovoda od mjesta hvatanja do geološki pogodnog mjesta za skladištenje ključan je dio lanca hvatanja i skladištenja CO<sub>2</sub>. Ovaj način transporta CO<sub>2</sub> ima brojne prednosti u odnosu na druge metode poput prijevoza kamionom, željeznicom ili brodom. Cjevovodi omogućuju neprekidan transport CO<sub>2</sub> od mjesta hvatanja do skladišnog mjesta, što je ključno za transport količine CO<sub>2</sub> koja se hvata iz izvora poput npr. elektrana na fosilna goriva koje rade kontinuirano. Također, upotreba cjevovoda smatra se ekonomičnijom u odnosu na druge metode transporta CO<sub>2</sub>. Međutim, postoje brojni izazovi za transport CO<sub>2</sub> putem cjevovoda koje treba riješiti kako bi se uspješno implementirali sustavi CCS. Najveći izazovi transporta CO<sub>2</sub> putem cjevovoda odnose se na

integritet cjevovoda, osiguranje protoka, kapitalne i operativne troškove, tehno-ekonomske analize, dizajna cjevovoda te faktore vezane uz zdravlje, sigurnost i okoliš (Lu et al., 2020).

Količina CO<sub>2</sub> koja se transportira putem cijevi najveća je u superkritičnoj fazi zbog visoke gustoće u ovoj fazi u usporedbi s drugim fazama. Osim toga, transport CO<sub>2</sub> u superkritičnoj fazi smatra se najisplativijom metodom transporta od točke hvatanja CO<sub>2</sub> do točke njegove upotrebe ili skladištenja putem cijevi. Količina CO<sub>2</sub> koja se transportira po jedinici volumena maksimalna je u ovoj fazi jer superkritična tekućina posjeduje gustoću tekućine i viskoznost plina (McKaskle et al., 2022).

Transport CO<sub>2</sub> osjetljiviji je na promjene temperature, tlaka i prisutnosti nečistoća u usporedbi s transportom prirodnog plina. Ovi čimbenici mogu inducirati promjene faze CO<sub>2</sub> tijekom transporta, što zahtijeva pažljivo praćenje i kontrolu. CO<sub>2</sub> u superkritičnoj fazi posebno je osjetljiv na prisutnost strmih uzvišenja i nečistoća. Razina i vrsta nečistoća ovise o izvoru CO<sub>2</sub>-a i tehnologiji za njegovo hvatanje. Prisutnost nečistoća mijenja kritični tlak CO<sub>2</sub> struje zbog razlika u tlaku pare različitih sastavnih vrsta. To utječe na dinamiku fluida i termodinamičko ponašanje struje CO<sub>2</sub>, rezultirajući različitim režimima protoka koji mijenjaju radne uvjete cjevovoda. Stoga, različite razine nečistoća rezultiraju različitim kritičnim točkama i oblicima faznog dijagrama kao što je prikazano na Slici 2-3.



**Slika 2-3.** Fazni dijagrami za čisti CO<sub>2</sub> i smjese CO<sub>2</sub> (Onyebuchi et al., 2017).



Dok CO<sub>2</sub> teče duž cijevi, tlak opada, tekućina povećava volumen, što rezultira povećanjem brzine, što dodatno povećava gubitak tlaka i mogućnost pojave dvofaznog toka. CO<sub>2</sub> se stoga obično drži iznad kritičnog tlaka (73,77 bara) tijekom cijele duljine cijevi kako bi se održale željene, stabilne i predvidljive karakteristike fluida, kao što su gustoća i niska viskoznost.

Slobodna voda (H<sub>2</sub>O) u CO<sub>2</sub> struji smatra se najnepoželjnijom nečistoćom. To je zato što može uzrokovati formiranje hidrata u cjevovodu za transport CO<sub>2</sub>, kao i reagirati s većinom kiselih plinovitih nečistoća. Kao rezultat, prisutnost slobodne vode može dovesti do razdvajanja faza koje, pak, može izazvati formiranje hidrata i blokadu cijevi, kao i koroziju cijevi.

Također, potrebna snaga za komprimiranje CO<sub>2</sub> struje s nečistoćama je veća nego za čisti CO<sub>2</sub>. To je rezultat povećanja kritičnog tlaka smjese s povećanjem sadržaja nečistoća.

### **2.3. Skladištenje CO<sub>2</sub>**

Ubrizgavanje ugljičnog dioksida (CO<sub>2</sub>) u duboke slane akvifere, iscrpljena ležišta ugljikovodika ili duboke, neeksploatabilne slojeve ugljena je obećavajuća opcija za geološko skladištenje CO<sub>2</sub> kako bi se smanjile antropogene emisije stakleničkih plinova u atmosferu. Geološko skladištenje CO<sub>2</sub> predstavlja posljednji korak u lancu CCS-a (hvatanje, transport i skladištenje CO<sub>2</sub>). Cilj je trajno izolirati CO<sub>2</sub> od atmosfere tijekom stotina godina. Troškovi skladištenja CO<sub>2</sub> variraju jer ovise o geološkim mjestima, kapitalu, bušenju i drugim troškovima. Određivanje prikladnog, sigurnog i trajnog mjesta za skladištenje CO<sub>2</sub> zahtijeva optimalnu kombinaciju dubine skladišta, lokacije i kapaciteta. Učinkovitost skladištenja CO<sub>2</sub> u geološkim medijima, definirana kao količina CO<sub>2</sub>-a po jedinici volumena, povećava se s povećanjem gustoće CO<sub>2</sub>-a (Brennan i Burruss, 2003).

Dubina skladišta trebala bi biti općenito veća od jednog kilometra. Glavni razlog za ovo je ponašanje CO<sub>2</sub>-a i činjenica da povoljni uvjeti skladištenja pretpostavljaju superkritično stanje zbog gustoće nalik tekućini, ali s manjom viskoznošću i površinskim napetostima. Tlak i režimi protoka formacijskih voda u sedimentarnim bazenima su također važni čimbenici pri odabiru lokacija za skladištenje CO<sub>2</sub>-a (Bachu i Adams, 2003).

Drugi ključni element je prikladna lokacija. Najbolja opcija za skladištenje CO<sub>2</sub>-a je kada se nalazi unutar strukturne zatvorene zone, a najčešće se to osigurava antiklinom s nepropusnim pokrovnim stijenama. Kriteriji za prikladnost bazena za skladištenje CO<sub>2</sub>-a uključuju i: osnovne karakteristike (vrsta sedimenata, geotermalni i hidrodinamički režimi, tektonska aktivnost), zrelost industrije i infrastruktura, razina razvoja, gospodarstvo, javno obrazovanje i stavovi.

Treći element je kapacitet skladištenja, potrebno je imati dovoljno prostora za trajno skladištenje svih ubrizganih CO<sub>2</sub>-a, što se definira volumenom strukturnog zarobljavanja, poroznošću i kompresibilnošću sustava (kompresibilnost CO<sub>2</sub>-a, slane vode i pora).

Prethodne studije i iskustva iz postojećih operacija skladištenja i poboljšanja proizvodnje nafte pokazale su da su tehnologija i dizajn bušotina za ubrizgavanje ugljičnog dioksida dobro razvijeni (Cooper et al., 2009). Međutim, trenutni portfelj operacija skladištenja ne pokriva dovoljno različita geološka okruženja i, što je još važnije, nema iskustva s ubrizgavanjem volumena mnogo većih od 1 Mt CO<sub>2</sub>/god. Istodobno, postoji mnogo neizvjesnosti u vezi s tim u kojoj mjeri se potencijalni kapacitet može pretvoriti u upotrebljivi skladišni kapacitet, osobito kada se planira ubrizgavanje velikih volumena reda nekoliko megatona ugljičnog dioksida koje zahtijevaju više bušotina za ubrizgavanje. Sada se općenito prihvaća da, kako bi geološko skladištenje bilo učinkovita opcija za ublažavanje emisija stakleničkih plinova, infrastruktura (platforme, bušotine, cjevovodi, kompresori) za ubrizgavanje ugljičnog dioksida mora biti barem u rangu trenutnih naftnih instalacija. Informacije o kvaliteti ležišta posebno su oskudne za duboke slane akvifere, što rezultira velikim neizvjesnostima u procjenama skladišnog kapaciteta i predviđanjima mogućnosti ubrizgavanja. U većini slučajeva može se očekivati da će shema ubrizgavanja CO<sub>2</sub> morati uključivati više bušotina, potencijalno uključujući bušotine za praćenje i kontrolu tlaka. Stoga je ključno razviti učinkovite i isplative strategije ubrizgavanja koje minimiziraju broj bušotina i maksimiziraju volumen ubrizgavanja i mogućnost ubrizgavanja.

Kako bi se identificirala potencijalna mjesta za pohranu i kvantificirali njihovi kapaciteti za trajnu pohranu CO<sub>2</sub>, potencijalni akviferi ili iscrpljena naftno – plinska ležišta trebaju se provjeriti na temelju petrofizikalnih i geomehaničkih svojstava koji utječu na zadržavanje CO<sub>2</sub> u poroznim stijenama. Eiken et al. (2013) u svojoj studiji navode da je poznavanje maksimalnog poroznog tlaka koji se može podnijeti tijekom utiskivanja jedan je od, ako ne i najvažniji faktor za operacije skladištenja CO<sub>2</sub>. Autori ističu da je ovaj faktor ključan za

uspješne operacije skladištenja, jer prekoračenje maksimalnog tlaka može dovesti do proboja nepropusnih slojeva i curenja CO<sub>2</sub>. Također, razumijevanje purnog tlaka pomaže u optimizaciji skladišnog kapaciteta. Učinkovito upravljanje tlakom osigurava da se CO<sub>2</sub> ravnomjerno distribuira u poroznom prostoru ležišta, čime se povećava ukupna dostupna površina za skladištenje. Verma et al. (2021) u svojoj studiji daje analizu učinka svojstava stijena (poroznost, propusnost, anizotropija propusnosti, kompresibilnost pora i salinitet formacijske vode) i brzine injektiranja na dinamiku utiskivanja CO<sub>2</sub>. Studija je otkrila da je najznačajnije svojstvo u analizi osjetljivosti propusnost stijene. Viša propusnost omogućuje brži protok fluida, što pomaže u bržem vraćanju ravnoteže nakon promjena tlaka. U suprotnom, niska propusnost može otežati ili usporiti taj proces, što može dovesti do potencijalnih problema poput prekomjernog nakupljanja tlaka i povećanog rizika od loma stijena. Na taj način, razumijevanje propusnosti ključno je za procjenu učinkovitosti skladištenja CO<sub>2</sub> i upravljanje rizicima povezanim s tim procesom. Poroznost je također značajno utjecala na migraciju plinovite mase CO<sub>2</sub> pri čemu su veće poroznosti znatno usporavale horizontalnu i vertikalnu migraciju. Veća poroznost omogućava više prostora za pohranu CO<sub>2</sub>, što može rezultirati sporijim migracijskim procesima. Kada je poroznost visoka, CO<sub>2</sub> se može akumulirati u više slojeva, čime se produžuje put do krovinske stijene. To može rezultirati sporijim horizontalnim i vertikalnim širenjem plina. Suprotno tome, niža poroznost može omogućiti brže kretanje CO<sub>2</sub> kroz ležišne stijene jer postoji manje prostora za njegovo zadržavanje, što može dovesti do brže migracije. U tom smislu, poroznost igra ključnu ulogu u dinamičkoj interakciji između CO<sub>2</sub> i ležišnih stijena. Brzina injektiranja važan je parametar u planiranju skladištenja CO<sub>2</sub>. Brzina i količina fluida koja se injektira utječu na povećanje tlaka u ležištu, kako lokalno, tako i u daljem području. Odnosi između brzine injektiranja i tlaka pokazuju jasnu izravnu korelaciju: povećanje brzine injektiranja, a samim tim i ukupne količine injektiranog fluida, dovodi do linearog povećanja tlaka. Povećanjem kompresibilnosti pora, poroznost i propusnost ostaju gotovo nepromijenjene, što dovodi do vrlo malog povećanja migracije plinovite mase CO<sub>2</sub>. U slučaju migracije CO<sub>2</sub> plinovite mase, suprotno očekivanjima, salinitet je imao gotovo zanemariv učinak na horizontalnu migraciju i vertikalno uspinjanje do krovinskih stijena. Ruana et al. (2013) su izradili studiju koja uzima u obzir učinke fluida prisutnih u prstenastom prostoru i prijenos topline s okolnim stijenama, kako bi se istražilo strujanje i toplinsko ponašanje CO<sub>2</sub> u utisnoj bušotini tijekom njezine geološke sekvenciranja. Utvrđeno je da rad učinjen kompresijom CO<sub>2</sub>, gubitak potencijalne energije i razmjena topline s okolnim stijenama predstavljaju tri

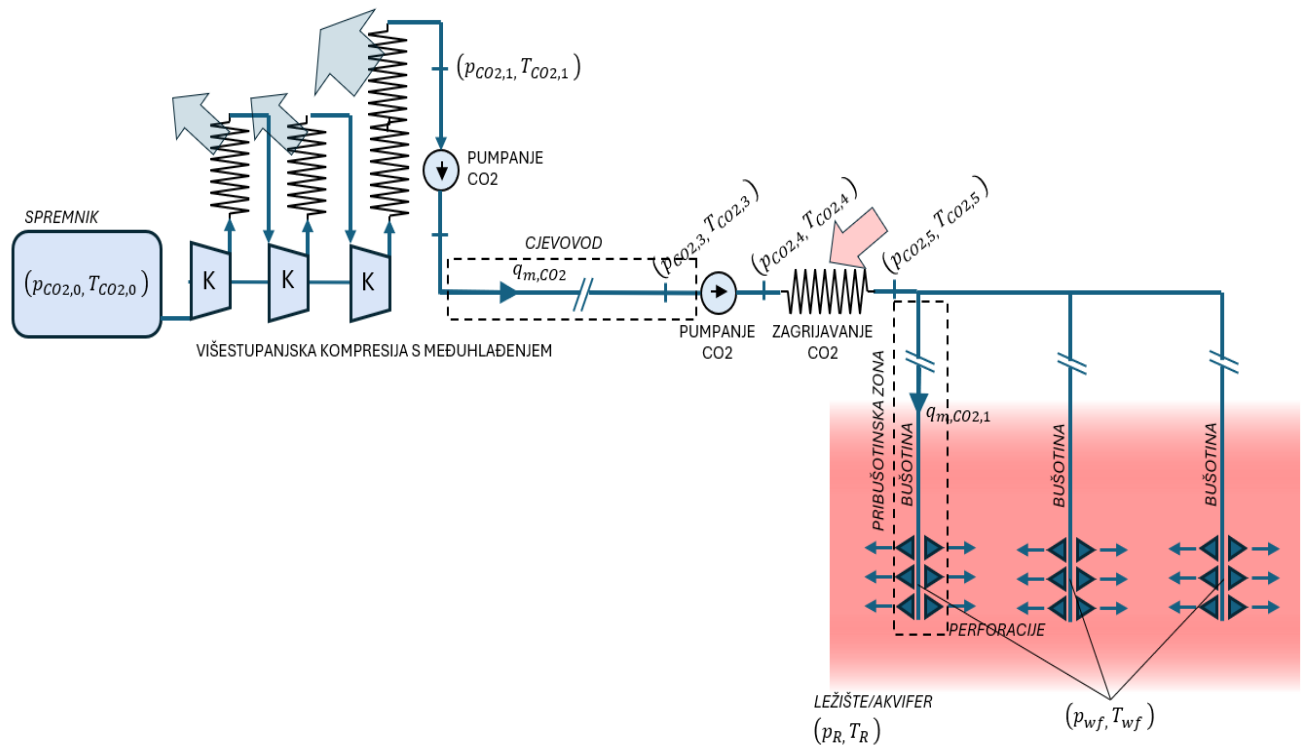
glavna faktora koja dovode do povećanja temperature CO<sub>2</sub> na dnu bušotine u usporedbi s temperaturom injektiranja.

### 3. OPIS METODE

Metoda se sastoji od nekoliko podmodela koji nastoje opisati cjelokupni proces i svaki od podmodela se se opisuje zasebno, ali se proračun izvršava iterativno i spregnuto između svih podmodela. Podmodeli su:

- transport i priprema CO<sub>2</sub> za skladištenje u ležištu
- strujanje CO<sub>2</sub> u bušotini
- strujanje kroz perforacije i pribušotinsku zonu
- skladištenje u geološkoj strukturi (ležištu)

Cjelokupnu shemu zajedno sa ključnim elementima procesa prikazuje Slika 3-1.



**Slika 3-1.** Shema procesa utiskivanja CO<sub>2</sub> sa svim glavnim elementima i ključnim pozicijama (pozicije 0, 1, 2, 3, 4, 5, w<sub>f</sub>, R)

Rezultirajući matematički model se rješava cjelovito korištenjem interpretera Python (The Python Language Reference, 2024) pri čemu su sve korištene skripte djelo autora ovog rada. Općenite pretpostavke i pojednostavljenja modela su:

- pretpostavlja se da je CO<sub>2</sub> idealno čist, bez prisutnosti primjesa drugih plinova ili nečistoća kako bi se pojednostavio termodinamički proračun

- izmjene topline tijekom međuhlađenja i zagrijavanja CO<sub>2</sub> pretpostavljaju izobarne procese
- proces je kvazistacionaran - u matematičkom modeliranju ne uzimaju se u obzir vremenske derivacije, to znači da se ne razmatraju promjene termodinamičkih parametara u funkciji vremena
- kod izmjene topline se koristi pojednostavljeni izraz koji preko eksponenta 0.9 uzima u obzir toplinske gubitke u materijalu cjevovoda ili u bušotini
- temperatura ležišta se tijekom procesa utiskivanja CO<sub>2</sub> ne mijenja, odnosno nakon izlaska iz pribušotinske zone CO<sub>2</sub> poprima temperaturu ležišta u gotovo izobarnom procesu
- CO<sub>2</sub> prolazi kroz perforacije i pribušotinsku zonu relativno brzo, pa nagli pad tlaka u tim zonama u stvari predstavljaju prigušenje njegovog strujanja
- vanjska temperatura, kao i temperatura ležišta je konstantna u vremenu
- kod dijeljenja protoka protok se dijeli simetrično i nema međudjelovanja (interferencije) između bušotina

Predzadnja pretpostavka je grubo pojednostavljenje problema jer se u stvarnosti vanjska temperatura zraka mijenja, a tijekom utiskivanja u okolini bušotine dolazi do promjene temperature zbog izmjene topline između pribušotinske zone i CO<sub>2</sub> u strujanju. Zadnja pretpostavka je također grubo pojednostavljenje jer bi za točnije modeliranje trebalo upotrijebiti ležišne softvere koji mogu u obzir uzeti distribuirane parametre, geološki model ležišta i točan raspored bušotina.

Termodinamička svojstva za CO<sub>2</sub> su bazirana na jednadžbi stanja (Span & Wagner, 1996) koja se koristi putem modula CoolProp (Bell et al., 2014).

### 3.1. Matematički model površinske opreme pri transportu i pripremi CO<sub>2</sub> za skladištenje

Proces započinje s višestupanjskom kompresijom CO<sub>2</sub> s međuhlađenjem tako da se CO<sub>2</sub> komprimira u nekoliko stupnjeva kako bi se povećao tlak. Svaki stupanj kompresije koristi međuhlađenje kako bi se smanjio specifični utrošak rada kompresora i poboljšala energetska učinkovitost procesa. Početni uvjeti za CO<sub>2</sub> su početna temperatura  $T_{CO_2,0}$  i početni tlak  $p_{CO_2,0}$  dok je maseni protok  $q_{m,CO_2}$ . Iz početnih uvjeta je moguće izračunati početnu entalpiju i gustoću:

$$h_{CO_2,0}, \rho_{CO_2,0} = f_{EOS}(p_{CO_2,0}, T_{CO_2,0})$$

gdje funkcija (engl. *Equation of State*, EOS) predstavlja jednadžbu stanja za CO<sub>2</sub> koja je jedna od konstitutivnih jednadžbi modela. Stupanj povišenja tlaka  $r_k$  za svaki od  $N_k$  stupnjeva kompresije moguće je izračunati ako je poznat zadani tlak nakon kompresije  $p_{CO_2,k}$  kao:

$$r_k = \frac{N_k \sqrt{p_{CO_2,k}}}{\sqrt{p_{CO_2,0}}} \quad (3-1)$$

gdje su:  $r_k$  - stupanj povišenja tlaka,

$N_k$  - k-ti stupanj kompresije,

$p_{CO_2,k}$  - tlak nakon k-te kompresije (Pa),

$p_{CO_2,0}$  – početni tlak CO<sub>2</sub> (Pa).

Za svaki od  $j$  stupnjeva kompresije možemo zapisati model:

$$T_{CO_2,k,1}^j = T_{CO_2,k,3}^{j-1} \quad (3-2)$$

gdje su:  $T_{CO_2,k,1}^j$  - temperatura CO<sub>2</sub> na ulazu u j-ti stupanj kompresije (°C),

$T_{CO_2,k,3}^{j-1}$  - temperatura CO<sub>2</sub> na izlazu iz prethodnog, j-1- tog stupnja kompresije (°C).

Ova jednadžba označava da je temperatura CO<sub>2</sub> na početku trenutnog stupnja kompresije jednaka temperaturi na kraju prethodnog stupnja. Drugim riječima, nakon međuhlađenja, plin ulazi u sljedeći stupanj s temperaturom izlaza iz prethodnog. Analogno vrijedi i za ostale termodinamičke veličine, za tlak:

$$p_{CO_2,k,1}^j = p_{CO_2,k,3}^{j-1}; \quad (3-3)$$

gdje su:  $p_{CO_2,k,1}^j$  - tlak CO<sub>2</sub> na ulazu u j-ti stupanj (Pa),

$p_{CO_2,k,3}^{j-1}$  - tlak CO<sub>2</sub> na izlazu iz prethodnog stupnja (Pa).

Entalpija na početku trenutnog stupnja jednaka je entalpiji na kraju prethodnog stupnja:

$$h_{CO_2,k,1}^j = h_{CO_2,k,3}^{j-1}; \quad (3-4)$$

gdje su:  $h_{CO_2,k,1}^j$  - entalpija CO<sub>2</sub> na ulazu u j-ti stupanj (kJ/kg),

$h_{CO_2,k,3}^{j-1}$  - entalpija CO<sub>2</sub> na izlazu iz prethodnog stupnja (kJ/kg).

te za gustoću:

$$\rho_{CO_2,k,1}^j = \rho_{CO_2,k,3}^{j-1}; \quad (3-5)$$

gdje su:  $\rho_{CO_2,k,1}^j$  - gustoća CO<sub>2</sub> na ulazu u j-ti stupanj (kg/m<sup>3</sup>),

$\rho_{CO_2,k,3}^{j-1}$  - gustoća CO<sub>2</sub> na izlazu iz prethodnog stupnja (kg/m<sup>3</sup>).

Sljedeći zapis jednadžbi predstavlja detaljni matematički model za svaki stupanj kompresije CO<sub>2</sub>, koristeći jednadžbu stanja EOS. Svaka od ovih jednadžbi prikazuje na koji način se različite termodinamičke veličine (entropija, tlak, entalpija, temperatura, gustoća) mijenjaju kroz proces kompresije. Jednadžba za promjenu entropije:



$$s_{CO_2,k,2a}^j = s_{CO_2,1}^j = f_{EOS}(p_{CO_2,k,1}^j, T_{CO_2,k,1}^j) \quad (3-6)$$

gdje su:  $s_{CO_2,k,2a}^j$  - entropija CO<sub>2</sub> nakon adijabatske kompresije (kJ/kgK),

$s_{CO_2,1}^j$  - entropija CO<sub>2</sub> na početku stupnja kompresije (kJ/kgK).

Ova jednadžba govori da je entropija nakon adijabatske kompresije jednaka entropiji na početku stupnja kompresije što zapravo znači da je proces kompresije adijabatski. Tlak CO<sub>2</sub> se mijenja prema:

$$p_{CO_2,k,2}^j = p_{CO_2,1}^j \cdot r_k \quad (3-7)$$

gdje su:  $p_{CO_2,k,2}^j$  - tlak nakon kompresije u j-tom stupnju (Pa),

$p_{CO_2,1}^j$  - početni tlak CO<sub>2</sub> na ulazu u j-ti stupanj (Pa),

$r_k$  - faktor povišenja tlaka kroz stupanj kompresije (Pa).

Ova jednadžba opisuje kako se tlak povećava u stupnju kompresije proporcionalno faktoru povišenja tlaka  $r_k$ . Za izračun entalpije nakon adijabatske kompresije CO<sub>2</sub> koristi se funkcijska ovisnost entropije  $s_{CO_2,k,2a}^j$  i tlaka nakon kompresije  $p_{CO_2,k,2}^j$ :

$$h_{CO_2,k,2a}^j = f_{EOS}(p_{CO_2,k,2}^j, s_{CO_2,k,2a}^j)$$

Za dobivanje konačne entalpije koristi razlika između početne i adijabatske entalpije koristeći stupanj izentropskog djelovanja (koji opisuje koliko je stvarni proces kompresije blizu idealnom izentropskom procesu, u kojem nema gubitaka energije zbog trenja, disipacije topline itd.) kako prikazuje jednadžba 3-8:

$$h_{CO_2,k,2}^j = h_{CO_2,k,1}^j + \frac{h_{CO_2,k,2a}^j - h_{CO_2,k,1}^j}{\eta_{is}} \quad (3-8)$$

gdje su:  $h_{CO_2,k,2}^j$  - konačna entalpija nakon kompresije u j-tom stupnju (kJ/kg),

$h_{CO_2,k,1}^j$  - početna entalpija prije adijabatske kompresije (kJ/kg),

$h_{CO_2,k,2a}^j$  - entalpija CO<sub>2</sub> nakon adijabatske kompresije CO<sub>2</sub> (kJ/kg),

$\eta_{is}$  – stupanj izentropskog djelovanja.

Konačna temperatura i gustoća CO<sub>2</sub> nakon adijabatske kompresije funkcija je tlaka nakon kompresije  $p_{CO_2,k,2}^j$  i entalpije CO<sub>2</sub> nakon kompresije  $h_{CO_2,k,2}^j$  :

$$(T_{CO_2,k,2}^j, \rho_{CO_2,k,2}^j) = f_{EOS}(p_{CO_2,k,2}^j, h_{CO_2,k,2}^j)$$

Temperatura CO<sub>2</sub> nakon procesa međuhlađenja dobivaju se iz jednadžbi:

$$T_{CO_2,k,3}^j = T_{k,set} \quad (3-9)$$

gdje su:  $T_{CO_2,k,3}^j$  – temperatura CO<sub>2</sub> nakon procesa međuhlađenja (°C),

$T_{k,set}$  - zadana temperatura nakon međuhlađenja u kompresijskom procesu (°C).

Pretpostavlja se, radi jednostavnosti procesa, da proces međuhlađenja vraća temperaturu na postavljenu vrijednost  $T_{k,set}$ . To je temperatura na koju se CO<sub>2</sub> hladi nakon svakog stupnja kompresije. Konačni tlak nakon međuhlađenja prikazuje jednadžba 3-10:

$$p_{CO_2,k,3}^j = p_{CO_2,k,2}^j \quad (3-10)$$

gdje su:  $p_{CO_2,k,3}^j$  - tlak nakon međuhlađenja (Pa),

$p_{CO_2,k,2}^j$  - tlak na kraju adijabatske kompresije (Pa).

Vidi se da je tlak nakon međuhlađenja  $p_{CO_2,k,3}^j$  jednak tlaku na kraju kompresije  $p_{CO_2,k,2}^j$ , tj. proces međuhlađenja je izobaran proces.

Za dobivanje entalpije i gustoće CO<sub>2</sub> nakon procesa međuhlađenja koriste se tlak nakon međuhlađenja  $p_{CO_2,k,3}^j$  te temperatura nakon međuhlađenja  $T_{CO_2,k,3}^j$  kroz funkciju jednadžbe stanja:

$$(h_{CO_2,k,3}^j, \rho_{CO_2,k,3}^j) = f_{EOS}(p_{CO_2,k,3}^j, T_{CO_2,k,3}^j)$$

Utrošak specifičnog rada  $w_k^j$  tijekom  $j$  stupnjeva kompresije dan je jednadžbom 3-11:

$$w_k^j = h_{CO_2,k,2}^j - h_{CO_2,k,1}^j \quad (3-11)$$

gdje su:  $w_k^j$  – utrošak specifičnog rada (kJ/kg),

$h_{CO_2,k,2}^j$  - specifična entalpija CO<sub>2</sub> na kraju adijabatske kompresije za stupanj  $j$  (kJ/kg),

$h_{CO_2,k,1}^j$  - specifična entalpija CO<sub>2</sub> na početku stupnja  $j$  kompresije (kJ/kg).

To je količina rada po kilogramu CO<sub>2</sub> potrebna za povećanje tlaka plina kroz taj stupanj kompresije. Specifična (oduzeta) toplina  $q_k^j$  za svaki segment  $j$  je dana jednadžbom (3-12):

$$q_k^j = h_{CO_2,k,3}^j - h_{CO_2,k,2}^j \quad (3-12)$$

gdje su:  $q_k^j$  – specifična (oduzeta) toplina, koja se oduzima tijekom međuhlađenja nakon stupnja kompresije  $j$  (kJ/kg),

$h_{CO_2,k,3}^j$  - specifična entalpija CO<sub>2</sub> nakon međuhlađenja (hlađenja na početnu temperaturu) za stupanj  $j$  (kJ/kg),

$h_{CO_2,k,2}^j$  - specifična entalpija CO<sub>2</sub> na kraju kompresije za stupanj  $j$  (kJ/kg).

Nakon zadnjeg stupnja kompresije slijedi hlađenje i ukapljivanje CO<sub>2</sub> do potpunog ukapljivanja pri zadanoj temperaturi  $T_{k,set}$  i tlaku kondenzacije  $p_{CO_2,k}$ . Jednadžbe koje opisuju proces ukapljivanja su:

$$p_{CO_2,1} = p_{CO_2,k} \quad (3-13)$$

gdje su:  $p_{CO_2,1}$  - tlak CO<sub>2</sub> na početku faze ukapljivanja (Pa),

$p_{CO_2,k}$  – tlak kondenzacije CO<sub>2</sub> (Pa).

Dakle, tlak CO<sub>2</sub> na početku faze ukapljivanja jednak je tlaku kondenzacije, tj. proces ukapljivanja CO<sub>2</sub> je izobaran.

Temperatura CO<sub>2</sub> na početku faze ukapljivanja je jednaka zadanoj temperaturi ukapljivanja  $T_{k,set}$ . Ovo je temperatura na kojoj će se CO<sub>2</sub> kondenzirati pri tlaku  $p_{CO_2,k}$ . Dana je jednadžbom (3-14):

$$T_{CO_2,1} = T_{k,set} \quad (3-14)$$

gdje su:  $T_{CO_2,1}$  - temperatura CO<sub>2</sub> na početku faze ukapljivanja (°C),

$T_{k,set}$  – zadana temperatura ukapljivanja (°C).

Preostali termodinamički parametri vezani za ukapljivanje CO<sub>2</sub> (entalpija, entropija, gustoća) se izračunavaju pomoću jednadžbe stanja koja uzima  $T_{CO_2,1}$  i  $p_{CO_2,1}$  te izračunava odgovarajuće vrijednosti entropije, entalpije i gustoće:

$$(s_{CO_2,1}, h_{CO_2,1}, \rho_{CO_2,1}) = f_{EOS}(p_{CO_2,1}, T_{CO_2,1})$$

Odvedena specifična toplina  $q_C$  se izračunava kao razlika između entalpije CO<sub>2</sub> nakon kondenzacije i entalpije CO<sub>2</sub> nakon zadnjeg stupnja kompresije prema jednadžbi 3-15. Ona predstavlja količinu topline koju treba oduzeti da bi se plin ukapljio:

$$q_C = h_{CO_2,1} - h_{CO_2,k,3}^N \quad (3-15)$$

gdje su:  $h_{CO_2,1}$  - entalpija CO<sub>2</sub> nakon hlađenja i kondenzacije (kJ/kg),

$h_{CO_2,k,3}^N$  - entalpija CO<sub>2</sub> nakon zadnjeg stupnja kompresije (kJ/kg).

Ukapljeni CO<sub>2</sub> se zatim pumpanjem dovodi na nazivni tlak cjevovoda  $p_{p,set}$  uz relativno mali utrošak specifičnog rada:

$$p_{CO_2,2} = p_{p,set} \quad (3-16)$$

gdje su:  $p_{CO_2,2}$  – tlak CO<sub>2</sub> nakon ukapljivanja (Pa),

$p_{p,set}$  - nazivni (zadani) tlak cjevovoda (Pa).

Entropija CO<sub>2</sub> nakon pumpanja ostaje ista kao i prije procesa pumpanja CO<sub>2</sub> (adijabatski process):

$$s_{CO_2,2a} = s_{CO_2,1} \quad (3-17)$$

gdje je:  $s_{CO_2,2a}$  – entropija CO<sub>2</sub> prije procesa pumpanja (kJ/kgK),

$s_{CO_2,1}$  - entropija CO<sub>2</sub> nakon pumpanja (kJ/kgK).

Korištenjem jednadžbe stanja  $f_{EOS}$  se iz entropije CO<sub>2</sub> nakon pumpanja  $s_{CO_2,1}$  te nazivnog tlaka cjevovoda  $p_{p,set}$  izračunava entalpija nakon pumpanja:

$$h_{CO_2,2a} = f_{EOS}(p_{p,set}, s_{CO_2,1})$$

Konačna entalpija se dobije korekcijom izentropske entalpije s obzirom na stvarnu efikasnost procesa prema jednadžbi 3-18:

$$h_{CO_2,2} = h_{CO_2,1} + \frac{h_{CO_2,2a} - h_{CO_2,1}}{\eta_{is}} \quad (3-18)$$

gdje su:  $h_{CO_2,2}$  – konačna entalpija CO<sub>2</sub> nakon pumpanja (kJ/kg),

$h_{CO_2,1}$  - entalpija nakon kondenzacije (prije pumpanja) (kJ/kg),

$h_{CO_2,2a}$  - izentropska entalpija nakon pumpanja (kJ/kg),

$\eta_{is}$  - izentropski stupanj djelovanja.

Pomoću jednadžbe stanja (EOS) se izračunavaju temperatura nakon pumpanja  $T_{CO_2,2}$  i gustoća CO<sub>2</sub> nakon pumpanja  $\rho_{CO_2,2}$  na temelju poznatog tlaka nakon pumpanja  $p_{CO_2,2}$  te konačne entalpije CO<sub>2</sub> nakon pumpanja:

$$(T_{CO_2,2}, \rho_{CO_2,2}) = f_{EOS}(p_{CO_2,2}, h_{CO_2,2})$$

Nakon pumpanja, CO<sub>2</sub> se nalazi u tzv. dense fazi, što znači da je izložen natkritičnom tlaku (iznad kritičnog tlaka) i potkritičnoj temperaturi (ispod kritične temperature). U ovoj fazi, CO<sub>2</sub> se ponaša kao tekućina s relativno velikom gustoćom i niskom kinematičkom viskoznošću, što omogućava učinkovit transport kroz cjevovod. Nakon pumpanja CO<sub>2</sub> se transportira u cjevovodu duljine  $L_{pip}$  pri čemu dolazi do pada tlaka i izmjene topline s okolišem. Zbog duljine cjevovoda on se u modelu dijeli na  $N$  segmenata u kojima vrijede

zakoni očuvanja količine gibanja koji opisuju kako se tlak mijenja duž cjevovoda zbog trenja, ubrzanja ili promjene geometrije te zakon očuvanja energije koji opisuje promjenu entalpije i temperature CO<sub>2</sub> zbog izmjene topline s okolinom. Te jednadžbe, zajedno s dopunskim jednadžbama, tvore model protoka:

$$p_{CO_2,p,1}^j = p_{CO_2,p,2}^j + \frac{fL_p^j}{D_p} \frac{1}{2} \rho_{CO_2}^j (w_{CO_2}^j)^2 \quad (3-19)$$

gdje su:  $p_{CO_2,p,1}^j$  - tlak na početku  $j$ -tog segmenta cjevovoda (Pa),

$p_{CO_2,p,2}^j$  - tlak na kraju  $j$ -tog segmenta cjevovoda (Pa),

$f$  - koeficijent trenja unutar cjevovoda (ovisi o hrapavosti cijevi i protoku fluida),

$L_p^j$  - duljina  $j$ -tog segmenta cjevovoda (m),

$D_p$  - promjer cjevovoda (m),

$\rho_{CO_2}^j$  - gustoća CO<sub>2</sub> u  $j$ -tom segmentu cjevovoda (kg/m<sup>3</sup>),

$w_{CO_2}^j$  - brzina protoka CO<sub>2</sub> u  $j$ -tom segmentu cjevovoda (m/s).

Ova jednadžba koristi se za izračun promjene tlaka između dva kraja segmenta cjevovoda uslijed trenja i brzine protoka CO<sub>2</sub>. Pad tlaka  $p_{CO_2,p,1}^j - p_{CO_2,p,2}^j$  uzrokovan je trenjem CO<sub>2</sub> na unutarnjoj stijenci cjevovoda. Izraz  $\frac{fL_p^j}{D_p}$  predstavlja linijske gubitke zbog trenja, koji ovise o duljini i promjeru cjevovoda te koeficijentu trenja dok izraz  $\frac{1}{2} \rho_{CO_2}^j (w_{CO_2}^j)^2$  predstavlja dinamički tlak koji se mijenja s brzinom protoka i gustoćom CO<sub>2</sub>. Pad tlaka u svakom segmentu cjevovoda u obzir uzima linijski pad tlaka preko faktora trenja koji se izračunava preko jednadžbe Colebrook-White, a koja povezuje hrapavost stijenske cjevovoda, brzinu strujanja, gustoću i fizikalna svojstva CO<sub>2</sub>. Jednadžba je nelinearna i obično se rješava iterativno za  $f$ , a izgleda ovako:

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -2 \log \left( \frac{\varepsilon}{3,7d_{pip}} + \frac{2,51}{Re\sqrt{f}} \right) \quad (3-20)$$

gdje su:  $f$  - koeficijent trenja (Darcy-Weisbachov koeficijent),

$d_{pip}$  – unutarnji promjer cjevovoda (m),

$\varepsilon$  - apsolutna hrapavost unutarnje stijenke cijevi (mm),

$Re$  - Reynoldsov broj (bezdimezionalni broj koji opisuje omjer inercijskih i viskoznih sila, određuje režim strujanja gdje niske vrijednosti  $Re$  označavaju laminarno, a visoke vrijednosti turbulentno strujanje).

Tlak na početku  $j$ -tog segmenta jednak je tlaku na kraju prethodnog segmenta  $j-1$ , što znači da tlak postupno opada kroz svaki segment cjevovoda:

$$p_{CO_2,p,1}^j = p_{CO_2,p,2}^{j-1} \quad (3-21)$$

gdje su:  $p_{CO_2,p,1}^j$  - tlak na početku  $j$ -tog segmenta (Pa),

$p_{CO_2,p,2}^{j-1}$  - tlak na kraju prethodnog segmenta  $j-1$  (Pa).

Za određivanje specifične topline pri konstantnom tlaku  $c_{CO_2,p}^j$  i gustoće CO<sub>2</sub>  $\rho_{CO_2,p}^j$  (tijekom procesa transporta) na temelju tlaka  $p_{CO_2,p}^j$  i temperature  $T_{CO_2,p}^j$  koristi se funkcija EOS koja predstavlja jednadžbu stanja CO<sub>2</sub> koja povezuje ove parameter:

$$(c_{CO_2,p}^j, \rho_{CO_2,p}^j) = f_{EOS}(p_{CO_2,p}^j, T_{CO_2,p}^j)$$

Sljedeća jednadžba izračunava prosječni tlak u segmentu cijevi uzimajući u obzir tlak na početku i kraju segmenta. Prosječni tlak koristi se za daljnje izračune kao što su brzina protoka, gustoća fluida i druge karakteristike koje ovise o tlaku:

$$p_{CO_2,p}^j = \frac{1}{2}(p_{CO_2,p,1}^j + p_{CO_2,p,2}^j) \quad (3-22)$$

gdje su:  $p_{CO_2,p}^j$  - prosječni tlak u segmentu  $j$  cijevi (Pa),

$p_{CO_2,p,1}^j$  - tlak na početku segmenta  $j$  (Pa),

$p_{CO_2,p,2}^j$  - tlak na kraju segmenta  $j$  (Pa).

Brzina protoka CO<sub>2</sub> kroz segment  $j$  cijevi računa se prema 3-23:

$$w_{CO_2,p}^j = \frac{q_{m,CO_2}}{\rho_{CO_2,p}^j A_p} \quad (3-23)$$

gdje su:  $w_{CO_2,p}^j$  - brzina protoka CO<sub>2</sub> kroz segment  $j$  cijevi (m/s),

$q_{m,CO_2}$  - maseni protok CO<sub>2</sub> (kg/s),

$\rho_{CO_2,p}^j$  - gustoća CO<sub>2</sub> u segmentu  $j$  cijevi (kg/m<sup>3</sup>),

$A_p$  - poprečni presjek cijevi (m<sup>2</sup>)

Sljedeća jednačba opisuje prijenos topline između CO<sub>2</sub> unutar cjevovoda i vanjskog okoliša. Izmjena toplinskog toka u svakom segmentu cjevovoda je konvektivna:

$$\alpha A_{cy,p} \Delta T_p = q_{m,CO_2} c_{CO_2}^j (\Delta T_p)^{0,9} \quad (3-24)$$

gdje su:  $\alpha$  - koeficijent prijenosa topline između fluida (CO<sub>2</sub>) i stijenki cjevovoda W/m<sup>2</sup>K),

$A_{cy,p}$  - površina stijenki cjevovoda kroz koje dolazi do prijenosa topline (m<sup>2</sup>),

$\Delta T_p$  - razlika temperature između CO<sub>2</sub> u cjevovodu i vanjske temperature okoliša (°C),

$q_{m,CO_2}$  - maseni protok CO<sub>2</sub> kroz cjevovod (kg/s),

$c_{CO_2}^j$  - specifični toplinski kapacitet CO<sub>2</sub> u segmentu  $j$ , (kJ/kgK).

Koeficijent prijelaza topline  $\alpha$  računa se preko jednačbe Dittus-Boeltera:

$$\alpha = \frac{Nu \cdot \lambda}{d_p} \quad (3-25)$$

gdje su:  $Nu$  - Nusseltov broj,



$\lambda$  - toplinska vodljivost fluida (CO<sub>2</sub>) (W/mK),

$d_p$  - karakteristična dužina, u ovom slučaju promjer cijevi (m).

A Nusseltov broj, bezdimenzionalni broj koji opisuje intenzitet prijenosa topline (koeficijent konvekcije) u odnosu na kondukciju, računa se prema :

$$Nu = 0,023Re^{4/5}Pr^{0,3} \quad (3-26)$$

gdje su:  $Nu$  - Nusseltov broj,

$Re$  - Reynoldsov broj,

$Pr$  - Prandtlov broj, bezdimenzionalni broj koji povezuje prijenos topline i kinetičku viskoznost fluida.

Lijeva strana jednadžbe označava količinu topline koja se prenosi preko površine cjevovoda (oplošja cijevi) zbog razlike u temperaturi CO<sub>2</sub> u cjevovodu i vanjske temperature okoliša dok desna strana predstavlja promjenu entalpije CO<sub>2</sub> (maseni protok pomnožen sa specifičnim toplinskim kapacitetom i temperaturnom razlikom).

Korektivni faktor  $(\Delta T_p)^{0,9}$  koji pokazuje kako razlika temperature  $\Delta T_p$  ( $T_{CO_2,p}^j - T_{ok}$ ) utječe na proces prijenosa topline. Faktor 0,9 pokazuje da prijenos topline nije potpuno linearan, nego blago nelinearan u odnosu na razliku temperature.

Nakon procesa transporta CO<sub>2</sub> do željene lokacije utisa, tj. nakon izlaska iz cjevovoda CO<sub>2</sub> se nalazi na smanjenom, ali dovoljno visokom tlaku da ostane u području izvan dvofaznog toka, dakle ili u kapljevitoj ili u *dense* fazi. Termodinamičke veličine su sada: tlak nakon transporta cjevovodom je  $p_{CO_2,3}$ , temperatura CO<sub>2</sub> nakon izlaska iz cjevovoda je  $T_{CO_2,3}$ , entalpija CO<sub>2</sub> nakon izlaska iz cjevovoda je  $h_{CO_2,3}$  i gustoća CO<sub>2</sub> nakon izlaska iz cjevovoda je  $\rho_{CO_2,3}$ .

S tim parametrima CO<sub>2</sub> ulazi u iduću pumpu kojoj je cilj podići tlak prije ulaska u bušotinu. Tlak prije ulaska u bušotinu mora biti dovoljno visok da ostvari, zajedno s hidrostatskim tlakom u bušotini, dovoljan dinamički tlak na dnu kako bi se ostvario zadani protok CO<sub>2</sub>. Taj tlak je unaprijed nepoznat, a njegova oznaka je  $p_{CO_2,4}$ .

Sljedeći set jednadžbi koristi funkciju jednadžbe stanja (EOS) za izračunavanje termodinamičkih svojstava CO<sub>2</sub> nakon što prođe kroz pumpu i dostigne tlak prije ulaska u bušotinu. Entropija CO<sub>2</sub> nakon izlaska iz cjevovoda  $s_{CO_2,3}$  izračunava koristeći jednadžbu stanja za CO<sub>2</sub> pri tlaku  $p_{CO_2,3}$  i temperature  $T_{CO_2,3}$ . Ova entropija se koristi za daljnje proračune nakon pumpe:

$$s_{CO_2,3} = s_{CO_2,4a} = f_{EOS}(p_{CO_2,3}, T_{CO_2,3})$$

Entalpija nakon pumpanja i prije ulaska u bušotinu:

$$h_{CO_2,4a} = f_{EOS}(p_{CO_2,4}, s_{CO_2,4a})$$

Ovdje se entalpija CO<sub>2</sub> prije ulaska u bušotinu  $h_{CO_2,4a}$  izračunava koristeći jednadžbu stanja za CO<sub>2</sub> pri novom tlaku  $p_{CO_2,4}$  i entropiji  $s_{CO_2,4a}$  koja je prethodno izračunata.

Entalpija CO<sub>2</sub> nakon prolaska kroz pumpu  $h_{CO_2,4}$  izračunava tako da se uzme početna entalpija  $h_{CO_2,3}$  (na izlazu iz cjevovoda) i dodaju se izmjene entalpije prema izentropskoj učinkovitosti pumpe:

$$h_{CO_2,4} = h_{CO_2,3} + \frac{h_{CO_2,4a} - h_{CO_2,3}}{\eta_{is}} \quad (3-27)$$

gdje su:  $h_{CO_2,4}$  - stvarna entalpija nakon pumpe (kJ/kg),

$h_{CO_2,3}$  - entalpija prije pumpe (kJ/kg),

$h_{CO_2,4a}$  - entalpija nakon pumpe prema jednadžbi stanja (EOS) (kJ/kg),

$\eta_{is}$  – izentropski stupanj djelovanja pumpe.

Nakon što su određeni tlak  $p_{CO_2,4}$  i entalpija CO<sub>2</sub>  $h_{CO_2,4}$  nakon pumpe, EOS se koristi za izračun temperature  $T_{CO_2,4}$  i gustoće CO<sub>2</sub>  $\rho_{CO_2,4}$  nakon procesa pumpanja:

$$T_{CO_2,4}, \rho_{CO_2,4} = f_{EOS}(p_{CO_2,4}, h_{CO_2,4})$$

Nakon konačnog pumpanja CO<sub>2</sub>, potrebno ga je zagrijati kako bi nakon očekivanog značajnog pada tlaka u perforacijama ostao u plinovitoj ili natkritičnoj fazi. Uslijed naglog

pada tlaka i posljedičnog širenja CO<sub>2</sub> u potkitičnim uvjetima tlaka ležišta, očekuje je da će zbog Joule-Thomsonovog efekta temperatura CO<sub>2</sub> biti značajno snižena i ispod nula stupnjeva Celzijusa, pri čemu može doći do smrzavanja ležišne vode i blokiranja strujanja. Pojava kapljevite faze CO<sub>2</sub> čak i ako ne dođe do smrzavanja vode može blokirati strujanje pa takve termodinamičke režime treba izbjegavati. Grijanje CO<sub>2</sub> se odvija do temperature  $T_{CO_2,5}$  koja neće dovesti do kapljevite faze CO<sub>2</sub> nakon prolaska kroz perforacije niti do temperature koja bi mogla dovesti do zamrzavanja vode u ležištu.

Tlak CO<sub>2</sub> nakon zagrijavanja  $p_{CO_2,5}$  ostaje isti kao tlak nakon pumpanja  $p_{CO_2,4}$  jer se proces zagrijavanja smatra izobarnim procesom. Za određivanje gustoće i entalpije CO<sub>2</sub> nakon zagrijavanja koristi se jednadžba stanja (EOS). Na osnovu poznatog tlaka  $p_{CO_2,5}$  i temperature  $T_{CO_2,5}$  možemo izračunati gustoću  $\rho_{CO_2,5}$  i entalpiju CO<sub>2</sub>  $h_{CO_2,5}$  nakon procesa zagrijavanja:

$$(\rho_{CO_2,5}, h_{CO_2,5}) = f_{EOS}(p_{CO_2,5}, T_{CO_2,5})$$

Kada se CO<sub>2</sub> zagrijava nakon posljednje faze pumpanja, dovedena specifična toplina može se izračunati kao razlika između entalpije CO<sub>2</sub> prije i nakon zagrijavanja. To se zapisuje na sljedeći način:

$$q_H = h_{CO_2,5} - h_{CO_2,4} \quad (3-28)$$

gdje su:  $q_H$  - dovedena specifična toplina (kJ/kg),

$h_{CO_2,5}$  - entalpija CO<sub>2</sub> nakon što je zagrijana do temperature  $T_{CO_2,5}$  (kJ/kg),

$h_{CO_2,4}$  - entalpija CO<sub>2</sub> neposredno nakon pumpanja i prije zagrijavanja (kJ/kg).

### 3.2 Matematički model strujanja CO<sub>2</sub> u bušotini

U analizi protoka CO<sub>2</sub> kroz bušotinu, bušotina se može tretirati analogno cjevovodu i podijeliti na  $N$  segmenata. Svaki segment unutar bušotine može se analizirati pojedinačno kako bi se detaljno razumjeli parametri poput tlaka, temperature, i brzine protoka. Ovaj pristup omogućava precizno modeliranje i upravljanje protokom CO<sub>2</sub> kroz bušotinu, slično kao što se to radi s cjevovodom. Kada se bušotina dijeli na  $N$  segmenata, ukupni protok CO<sub>2</sub> raspoređuje se ravnomjerno među svim bušotinama, a protok kroz jednu bušotinu može se izračunati kao:

$$q_{m,CO_2,1w} = \frac{q_{m,CO_2}}{N_w} \quad (3-28)$$

gdje su:  $q_{m,CO_2,1w}$  – maseni protok CO<sub>2</sub> kroz jednu bušotinu (kg/s),

$q_{m,CO_2}$  – ukupni maseni protok CO<sub>2</sub> (kg/s),

$N_w$  - ukupni broj bušotina

Matematički model za strujanje CO<sub>2</sub> kroz bušotinu vrlo je sličan modelu strujanja kroz cjevovod. Glavne jednadžbe koje opisuju protok CO<sub>2</sub> i promjene u termodinamičkim parametrima kroz cjevovod također vrijede za bušotinu, s time da se indeksi i parametri zamjenjuju kako bi odgovarali specifičnostima bušotine. Konkretno, u jednadžbama za bušotinu potrebno je zamijeniti indekse  $p$  (koji se odnose na cjevovod) s indeksom  $w$  (koji se odnosi na bušotinu). Parametri se mijenjaju na sljedeći način:

$$D_p \rightarrow D_w$$

$$h_p \rightarrow h_w$$

$$A_p \rightarrow A_w$$

$$A_{cy,p} \rightarrow A_{cy,w}$$

pri čemu su  $d_w$  promjer bušotine,  $h_w$  visina hrapavosti,  $A_w$  poprečni presjek strujanja te  $A_{cy,w}$  površina segmenta bušotine preko kojeg se izmjenjuje toplinski tok.

Jednadžba promjene tlaka jedina ima strukturnu razliku (u odnosu na jednadžbu promjene tlaka duž cjevovoda) jer sada mora sadržavati i pribrojnik koji se odnosi na komponentu hidrostatskog tlaka:

$$p_{CO_2,w,1}^j = p_{CO_2,w,2}^j - \rho_{CO_2,w}^j g \Delta L_w^j + \frac{f L_p^j}{D_p} \frac{1}{2} \rho_{CO_2}^j (w_{CO_2}^j)^2 \quad (3-29)$$

gdje su:  $p_{CO_2,w,1}^j$  - tlak na početku segmenta  $j$  bušotine (na višoj visini) (Pa),

$p_{CO_2,w,2}^j$  - tlak na kraju segmenta  $j$  bušotine (na nižoj visini) (Pa),

$\rho_{CO_2,w}^j$  - gustoća CO<sub>2</sub> u segmentu  $j$  bušotine (kg/m<sup>3</sup>),

$g$  - gravitacijsko ubrzanje, čija je vrijednost 9,81 m/s<sup>2</sup>,

$\Delta L_w^j$  - visinska razlika (visina segmenta bušotine  $j$ ) koja uzrokuje promjenu hidrostatskog tlaka (m),

$f$  - faktor trenja u bušotini,

$L_p^j$  - duljina segmenta bušotine  $j$  (m),

$D_p$  – promjer bušotine (m),

$w_{CO_2}^j$  - brzine strujanja CO<sub>2</sub> u segmentu  $j$  (m/s).

Središnji dio jednadžbe koji uključuje pojam  $\rho_{CO_2,w}^j g \Delta L_w^j$  odnosi se na utjecaj visine segmenta bušotine na tlak. Kako CO<sub>2</sub> struji prema dolje u bušotini, povećanje visine segmenta  $j$  uzrokuje povećanje hidrostatskog tlaka. Desni dio jednadžbe  $\frac{f L_p^j}{D_p} \frac{1}{2} \rho_{CO_2}^j (w_{CO_2}^j)^2$  opisuje gubitak tlaka zbog trenja i brzine strujanja povezan je s Darcy-Weisbach jednadžbom i isti je kao i kod cjevovoda. Ovaj izraz opisuje gubitke tlaka uzrokovane trenjem fluida u cjevovodima (ili bušotinama) i daje doprinos ukupnom padu tlaka.

Kod izmjene toplinskog toka jednadžbe su iste kao i u slučaju cjevovoda, ali ovdje se razlika temperatura odnosi na temperaturu CO<sub>2</sub> u bušotini i temperaturu stijene u razini segmenta:

$$\Delta T_w = T_{CO_2}^j - T_{R,w}^j \quad (3-30)$$

gdje su:  $\Delta T_w$  – razlika u temperaturi između CO<sub>2</sub> i okolne stijene u  $j$ -tom segmentu (°C),

$T_{CO_2}^j$  – temperatura CO<sub>2</sub> u bušotini u  $j$ -tom segment (°C),

$T_{R,w}^j$  - temperatura okolne stijene koja okružuje bušotinu u  $j$ -tom segment (°C).

Ako je temperatura CO<sub>2</sub> viša od temperature tla, toplina će se prenositi iz CO<sub>2</sub> u tlo, dok će se u suprotnom slučaju toplina prenositi iz tla u CO<sub>2</sub>.

Izlazni parametri strujanja CO<sub>2</sub> na dnu bušotine, odnosno izlazni tlak u zadnjem segmentu  $p_{CO_2,w,2}^N$  jednak je dinamičkom tlaku na dnu bušotine  $p_{wf}$  dok je temperatura CO<sub>2</sub> na izlazu iz zadnjeg segmenta bušotine  $T_{CO_2,w,2}^N$  jednaka temperaturi CO<sub>2</sub> na dnu bušotine  $T_{wf}$ . Za izračun preostalih termodinamičkih parametara na dnu bušotine koristi se funkcija koja koristi jednadžbu stanja kako bi izračunala gustoću  $\rho_{wf}$  i entalpiju CO<sub>2</sub>  $h_{wf}$  na temelju poznatog tlaka na dnu bušotine  $p_{wf}$  te temperature na dnu bušotine  $T_{wf}$  prema:

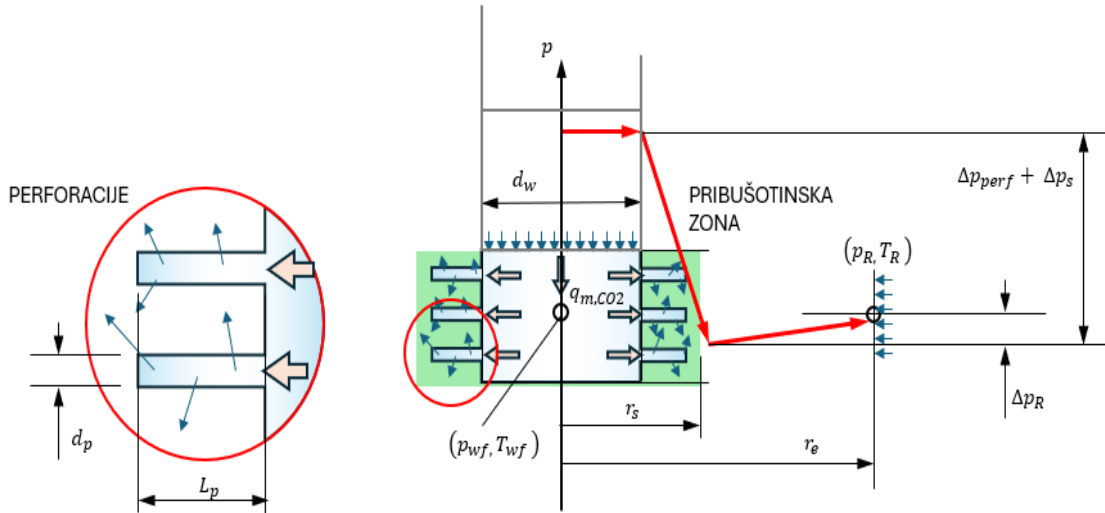
$$(\rho_{wf}, h_{wf}) = f_{EOS}(p_{wf}, T_{wf})$$

### 3.3 Matematički model pada tlaka u perforacijama i pribušotinskoj zoni

Prolaz CO<sub>2</sub> iz područja dna bušotine u ležište odvija se kao rezultat razlike tlakova između dna bušotine i ležišnog tlaka. Ova razlika tlaka djeluje kao “pokretačka sila” koja omogućava strujanje CO<sub>2</sub> u ležište. Nagla promjena u geometriji protoka, kao što je prijelaz iz većeg promjera bušotine u puno uži promjer perforacija, može uzrokovati značajne promjene u tlaku i brzini strujanja CO<sub>2</sub>. Dolazi do izrazitog lokalnog pada tlaka u području perforacija i pribušotinske zone (i do nekoliko stotina bara), a također dolazi do naglog smanjenja temperature CO<sub>2</sub> zbog Joule-Thomsonovog efekta. Joule-Thomsonov efekt je pojava pri kojoj se plin pri naglom širenju, bez izmjene topline s okolinom (adiabatsko širenje), hladi. U ovom slučaju, CO<sub>2</sub> prolazi kroz perforacije i naglo se širi, što uzrokuje pad tlaka i snižavanje temperature.

Pad tlaka u pribušotinskoj zoni uvjetovan je vrlo kratkim zadržavanjem CO<sub>2</sub> u ovom području, što stvara uvjete za brzu promjenu termodinamičkih svojstava. Ako temperatura CO<sub>2</sub> padne ispod točke smrzavanja vode prisutne u ležištu, postoji rizik od smrzavanja ležišne vode, što može blokirati protok CO<sub>2</sub>. Važno je da CO<sub>2</sub> ostane izvan kapljevitih faza kako bi se izbjegle blokade u ležištu. Glavne parametre modela pada tlaka u perforacijama i

pribušotinskoj zoni određuju se analizom kontrolnog volumena što prikazuje Slika 3-2, a proračun je baziran prema knjizi Proizvodno inženjerstvo nafte i plina (Čikeš, 2015).



**Slika 3-2.** Shema utiskivanja CO<sub>2</sub> u području perforacija i pribušotinske zone

Ukupni pad tlaka između dna bušotine i ležišnog tlaka pri strujanju CO<sub>2</sub> se sastoji od tri dijela:

$$\Delta p = \Delta p_{perf} + \Delta p_s + \Delta p_R \quad (3-31)$$

gdje su:  $\Delta p$  - ukupni pad tlaka između dna bušotine i ležišnog tlaka pri strujanju CO<sub>2</sub> (Pa),

$\Delta p_{perf}$  - pad tlaka kroz perforacije (Pa),

$\Delta p_s$  - pad tlaka kroz pribušotinsku zonu uslijed skin efekta (Pa),

$\Delta p_R$  - protutlak ležišta (Pa).

Pad tlaka kroz perforacije bušotine predstavlja gubitak tlaka zbog prolaska CO<sub>2</sub> kroz perforacije gdje uski promjer uzrokuje značajan pad tlaka, što može dovesti do značajnog hlađenja CO<sub>2</sub> zbog Joule-Thomsonovog efekta. Prolazak kroz perforacije može biti vrlo brz i može uzrokovati adijabatsko širenje CO<sub>2</sub>, što rezultira smanjenjem temperature.

Pad tlaka zbog skin efekta odnosi se na pad tlaka koji nastaje zbog otpora u blizini bušotine, često zbog promjena u strukturi formacije blizu bušotine (smanjenja propusnosti). Ovaj otpor može dodatno pridonijeti hlađenju CO<sub>2</sub>, jer fluid mora prolaziti kroz područje s

povećanim otporom, što može uzrokovati dodatno širenje i smanjenje temperature. Dakle, dominantna su prva dva člana u kojima dolazi i do značajnog hlađenja CO<sub>2</sub>. Pojedini članovi se mogu izraziti preko bezdimenzijskih značajki:

$$\Delta p_{perf} = \frac{q_{v,CO_2} B_{g,CO_2} \overline{\mu_{CO_2}}}{2\pi k_R h_R} (s_p + s_{dp} + D_{dp} q_{v,CO_2}) \quad (3-32)$$

gdje su:  $\Delta p_{perf}$  - pad tlaka kroz perforacije bušotine (Pa),

$q_{v,CO_2}$  - volumni protok CO<sub>2</sub> kroz perforacije (m<sup>3</sup>/s),

$B_{g,CO_2}$  - volumni faktor CO<sub>2</sub> s obzirom na prosječnu gustoću  $\overline{\rho_{CO_2}}$  i gustoću pri standardnim uvjetima

$\overline{\mu_{CO_2}}$  - prosječnu viskoznost CO<sub>2</sub> (Pas),

$k_R$  - propusnost ležišta (mD),

$h_R$  - debljina ležišta (m),

$s_p$  - specifični gubici tlaka povezani s perforacijama obično su uključeni kao dio koeficijenata koji uzimaju u obzir turbulentne ili viskozne gubitke. To može biti uključeno u obliku gubitaka zbog trenja ili promjena brzine protoka kroz perforacije,

$s_{dp}$  - gubici tlaka zbog različitih strukturalnih promjena u perforacijama ili dodanih ili kompliciranih oblika perforacija,

$D_{dp}$  - koeficijent turbulentnog protoka u zbijenoj zoni.

Kod pada tlaka u perforacijama treba uzeti u obzir pad tlaka uslijed turbulentnog strujanja kao i pad tlaka uslijed smanjene propusnosti u zoni perforacija. Nadalje, potrebno je izračunati koeficijent turbulentnog protoka u zbijenoj zoni prema :

$$D_{dp} = \frac{k_R h_R \beta_{dp} \overline{\rho_{CO_2}}}{2\pi \overline{\mu_{CO_2}} r_p (L_p N_p)^2} \quad (3-33)$$

gdje su:  $k_R$  - propusnost ležišta (mD),

$h_R$  - debljina ležišta (m),

$\beta_{dp}$  - faktor turbulencije u zoni perforacije,



$\overline{\rho_{CO_2}}$  – prosječna gustoća CO<sub>2</sub> (kg/m<sup>3</sup>),

$\overline{\mu_{CO_2}}$  – prosječna viskoznost CO<sub>2</sub> (Pa·s)

$r_p$  – procijenjeni radijus perforacija, jednak polovini promjera perforacije (m),

$L_p$  – duljina perforacija (m),

$N_p$  – broj perforacija.

Član  $\beta_{dp}$  je faktor turbulencije u zoni perforacije, a dobiva se:

$$\beta_{dp} = \frac{8^{-8}}{k_{dp}^{1,2}} \quad (3-34)$$

gdje su:  $\beta_{dp}$  – faktor turbulencije u zoni perforacije,

$k_{dp}$  – propusnost u zoni perforacija (mD).

Pad tlaka u pribušotinskoj zoni  $\Delta p_s$  može se izraziti preko sljedećih beznačajki:

$$\Delta p_s = \frac{q_{v,CO_2} B_{g,CO_2} \overline{\mu_{CO_2}}}{2\pi k_R h_R} \left( s_R + D \left( \left( \frac{\beta_s}{\beta_R} - 1 \right) \left( 1 - \frac{r_w}{r_e} \right) + 1 \right) q_{v,CO_2} \right) \quad (3-35)$$

gdje su:  $\Delta p_s$  – pad tlaka u pribušotinskoj zoni (Pa),

$q_{v,CO_2}$  – volumni protok CO<sub>2</sub> kroz perforacije (m<sup>3</sup>/s),

$B_{g,CO_2}$  – volumni faktor CO<sub>2</sub> s obzirom na prosječnu gustoću  $\overline{\rho_{CO_2}}$  i gustoću pri standardnim uvjetima,

$\overline{\mu_{CO_2}}$  – prosječna viskoznost CO<sub>2</sub> (kg/m<sup>3</sup>),

$k_R$  – propusnost ležišta (mD),

$h_R$  – debljina ležišta (m),

$s_R$  – parametar koji opisuje promjene u pribušotinskoj zoni koje mogu biti uzrokovane oštećenjem formacije, stimulacijom bušotine ili drugim geološkim efektima,

$D$  – dodatni koeficijent povezan s korekcijom za radijalni protok,

$\beta_s$  – faktor turbulencije u pribušotinskoj zoni,  
 $\beta_R$  – faktor turbulencije u ležištu,  
 $r_w$  – polumjer bušotine (m),  
 $r_e$  - radijus područja odakle se crpi fluid (djelokrug utjecaja bušotine) (m),  
 $q_{v,CO_2}$  - volumni protok CO<sub>2</sub> (m<sup>3</sup>/s).

Članovi  $r_w$  i  $r_e$  predstavljaju polumjer bušotine i radijus crpljenja bušotine (treba ju zadati). Članovi  $\beta_s$  i  $\beta_R$  predstavljaju faktore turbulencije u pribušotinskoj zoni i ležištu, a prema Firoozabadi i Katzu (2003) izračunavaju se iz izraza:

$$\beta_s = \frac{8^{-8}}{k_s^{1,2}} \quad (3-36)$$

gdje su:  $\beta_s$  - faktor turbulencije u pribušotinskoj zoni,

$k_s$  - označava propusnost stijena u zoni oko bušotine (pribušotinskoj zoni) (mD).

i iz izraza:

$$\beta_R = \frac{8^{-8}}{k_R^{1,2}} \quad (3-37)$$

gdje su:  $\beta_R$  - faktor turbulencije u ležištu,

$k_R$  – propusnost ležišta (m).

Dok je propusnost ležišta  $k_R$  zadana i poznata, vrijednost propusnosti u pribušotinskoj zoni  $k_s$  se može odrediti iz izraza:

$$k_s = \frac{k}{s/\ln\left(\frac{r_s}{r_w}\right)} \quad (3-38)$$

gdje su:  $k_s$  - vrijednost propusnosti u pribušotinskoj zoni (mD),

$k$  - propusnost ležišta u području gdje nije došlo do promjena zbog bušenja ili drugih aktivnosti, tj. prirodna propusnost formacije (mD),

$s$  – skin faktor,

$r_s$  - procijenjeni radijus pribušotinske zone promjenjive propusnosti (m),

$r_w$  - polumjer bušotine (m).

Pad tlaka u ležištu proporcionalan je bezdimenzijskom tlaku  $p_D$  prema izrazu:

$$\Delta p_R = \frac{q_{v,CO_2} B_{g,CO_2} \overline{\mu_{CO_2}}}{2\pi k_R h_R} p_D \quad (3-39)$$

gdje su:  $\Delta p_R$  – pad tlaka u ležištu (Pa),

$q_{v,CO_2}$  – volumni protok CO<sub>2</sub> (m<sup>3</sup>/s),

$B_{g,CO_2}$  – volumni faktor CO<sub>2</sub> s obzirom na prosječnu gustoću  $\overline{\rho_{CO_2}}$  i gustoću pri standardnim uvjetima,

$\overline{\mu_{CO_2}}$  – prosječna viskoznost CO<sub>2</sub> (Pa·s),

$k_R$  – propusnost ležišta (mD),

$h_R$  - debljina ležišta (m),

$p_D$  – bezdimenzijski tlak.

Pad tlaka u ležištu proporcionalan je bezdimenzijskom tlaku  $p_D$  koji za pretpostavku konstantnog tlaka na vanjskoj granici izračunavamo iz izraza:

$$p_D = \ln \left( \frac{r_w}{r_e} \right) \quad (3-40)$$

gdje su:  $p_D$  – bezdimenzijski tlak,

$r_w$  - polumjer bušotine (m),

$r_e$  - radijus područja odakle se crpi fluid (djelokrug utjecaja bušotine) (m).

Volumni protok CO<sub>2</sub> dobijemo tako da maseni protok podijelimo sa prosječnom gustoćom:

$$q_{m,CO_2} = \frac{q_{v,CO_2}}{\overline{\rho_{CO_2}}} \quad (3-41)$$

gdje su:  $q_{v,CO_2}$  - volumni protok CO<sub>2</sub> (m<sup>3</sup>/s),

$q_{m,CO_2}$  - maseni protok CO<sub>2</sub> (kg/s),

$\overline{\rho_{CO_2}}$  - prosječna gustoća CO<sub>2</sub> (kg/m<sup>3</sup>).

Svi uprosječeni fizikalni parametri su izračunati kao aritmetička sredina parametara na dnu bušotine i ležišnim uvjetima. Gustoća i viskoznost su funkcije tlaka i temperature. Stoga se koriste prosječne vrijednosti tlaka i temperature kako bi se izračunali uprosječeni fizikalni parametri pomoću jednadžbi stanja (EOS - Equation of State):

$$(\overline{\rho_{CO_2}}, \overline{\mu_{CO_2}}) = f_{EOS}(\overline{p}, \overline{T})$$

pri čemu su uprosječeni tlak:

$$\overline{p} = 0.5(p_{wf} + p_R) \quad (3-42)$$

gdje su:  $\overline{p}$  – uprosječeni tlak (Pa),

$p_{wf}$  – dinamički tlak na dnu bušotine (Pa),

$p_R$  – ležišni tlak (Pa).

i uprosječena temperatura:

$$\overline{T} = 0,5(T_{wf} + T_R) \quad (3-43)$$

gdje su:  $\overline{T}$  – uprosječena temperatura (°C),

$T_{wf}$  – temperatura na dnu bušotine (°C),

$T_R$  – ležišna temperatura (°C).

### 3.4 Matematički model odziva tlaka ležišta pri utiskivanju CO<sub>2</sub>

Ovaj model je baziran na radu Tan et al. (2023) i glavni cilj mu je procijeniti porast tlaka ležišta  $p_R$  u postupku utiskivanja CO<sub>2</sub>. Kako utisnuti CO<sub>2</sub> utječe na porast tlaka ležišta mijenjaju se i uvjeti uzvodno od ležišta, odnosno parametri u bušotini i površinskoj opremi. Prema referenci, glavni izraz koji povezuje rezultirajući tlak ležišta i količinu utisnutog plina  $G_{in}$  je:

$$\frac{p_R Z_R}{p_{Ri} Z_{Ri}} = \frac{1 - \frac{G_p}{G} - A\omega + \frac{G_{in} Z_{CO_2}}{G Z_R}}{1 + \frac{S_{wi}}{S_{gi}} r_{CO_2} - \frac{(C_f + C_w S_{wi})(p_i - p_R)}{S_{gi}} + (r_{CO_2} - 1)\omega} \quad (3-42)$$

gdje su:  $p_R$  – trenutni tlak u ležištu (Pa),

$Z_R$  – faktor kompresibilnosti plina pri trenutnom tlaku ležišta,

$p_{Ri}$  – početni tlak u ležištu prije početka utiskivanja CO<sub>2</sub> (Pa),

$Z_{Ri}$  – faktor kompresibilnosti plina pri početnom tlaku ležišta,

$G_p$  – kumulativna proizvodnja plina iz ležišta (m<sup>3</sup>),

$G$  – početna količina plina u ležištu (m<sup>3</sup>),

$A$  – faktor heterogenosti ležišta,

$\omega$  – volumni faktor ležišne vode,

$G_{in}$  – količina utisnutog plina (m<sup>3</sup>),

$Z_{CO_2}$  – faktor kompresibilnosti za CO<sub>2</sub> pri uvjetima u ležištu,

$S_{wi}$  – izvorna zasićenost ležišta vodom (%),

$S_{gi}$  – izvorna zasićenost ležišta plinom (%),

$r_{CO_2}$  – predstavlja omjer otopljenog CO<sub>2</sub> u vodi i općenito je funkcija tlaka i temperature,

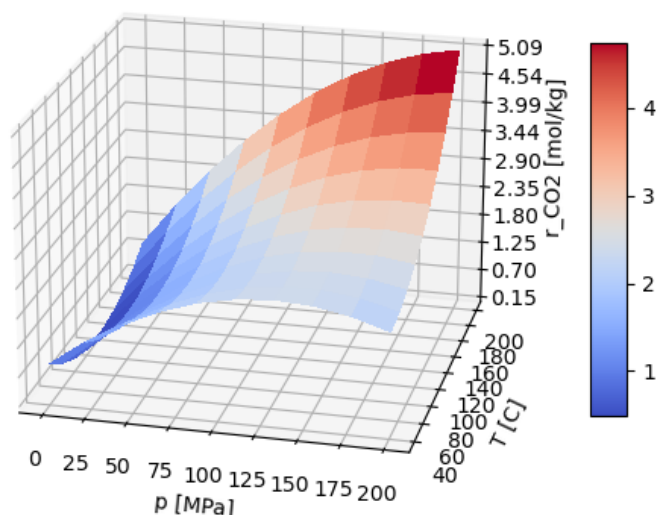
$C_f$  – faktor kompresibilnosti stijene,

$C_w$  – faktor kompresibilnosti vode.

Član  $r_{CO_2}$  predstavlja omjer otopljenog CO<sub>2</sub> u vodi i općenito je funkcija tlaka i temperature:

$$r_{CO_2} = f(T_R, p_R)$$

U ovome radu je korištena korelacija Khoshraftara i Ghaemija (2023) koju grafički prikazuje Slika 3-3.



**Slika 3-3.** Omjer otopljenog CO<sub>2</sub> u vodi prema prema tlaku i temperaturi (Khoshraftar i Ghaemi, 2023)

Članovi  $A$  i  $\omega$  označavaju faktor heterogenosti ležišta i volumni faktor ležišne vode. Od svih članova koji su navedeni u ovom poglavlju za proračun je unaprijed potrebno navesti  $T_R$ ,  $S_{wi}$ ,  $C_f$ ,  $C_w$ ,  $G$ ,  $G_p$ ,  $A$  i  $\omega$ .

### 3.5. Tijek proračuna

Gornji podmodeli se sastoje od matematičkih formula koje su u ovom radu spregnute u zajednički matematički model kojeg je potrebno, zbog nelinearnosti u sustavu, rješavati iterativno. Kako je već napomenuto, nepoznati fizikalni i termodinamički parametri CO<sub>2</sub> se računaju putem jednadžbe stanja za CO<sub>2</sub>. Tijek proračuna je eksplicitna vremenska integracija u diskretnim koracima (marširajući tijekom vremena). Eksplicitna integracija je moguća jer je pretpostavljeno kvazistacionarno strujanje CO<sub>2</sub> koje ne uzima u obzir promjenu okolišnih parametara, nego uzima samo prosječne godišnje vrijednosti za, primjerice, okolišnu temperaturu zraka ili početne uvjete u spremniku CO<sub>2</sub>. Tijekom integracije dolazi do promjene ležišnog tlaka, a time i svih ostalih parametara procesa.

Algoritam prvo učitava početni tlak ležišta, strukturu sustava (duljinu cjevovoda, dubinu bušotine, promjer bušotine, skin faktor i sl.) i procesne parametre (početnu temperaturu i tlak CO<sub>2</sub>, okolišnu temperaturu i sl.). S obzirom na očekivani protok CO<sub>2</sub> rješenje spregnutog

sustava jednadžbi mora zadovoljiti neka ograničenja. Tlak nakon pripreme za transport cjevovodom mora biti na nazivnom tlaku cjevovoda:

$$p_{CO_2,1} = p_{p,set} \quad (3-43)$$

gdje su:  $p_{CO_2,1}$  – tlak nakon pripreme za transport cjevovodom (Pa),

$p_{p,set}$  - nazivni tlak cjevovoda (Pa).

Tlak nakon pumpanja za utiskivanje CO<sub>2</sub>  $p_{CO_2,5}$  mora biti niži od maksimalno dozvoljenog  $p_{CO_2,4,max}$  :

$$p_{CO_2,5} < p_{CO_2,4,max}$$

Temperatura nakon pada tlaka u perforacijama  $T_{perf}$  i pribušotinskoj zoni mora biti iznad minimalno dopuštene  $T_{CO_2,min}$ :

$$T_{perf} > T_{CO_2,min}$$

Minimalno dopuštena temperatura mora osigurati da ne dođe do nastajanja hidrata ili zamrzavanja ležišne vode, dok nije dozvoljeno niti prelazak CO<sub>2</sub> u kapljevito područje.

Rezultirajući maseni protok mora biti manji od maksimalno dopuštenog kako zbog prevelike brzine strujanja CO<sub>2</sub> ne bi došlo do erozije materijala cjevovoda ili bušotine:

$$q_{m,CO_2} < q_{m,CO_2,max}$$

Algoritam je razvijen i implementiran u integriranom skriptnom programu Python koji nudi mogućnost povezivanja s mnogobrojnim modulima, od kojih treba naglasiti CoolProp (jednadžba stanja za CO<sub>2</sub>), NumPY (manipuliranje velikim nizovima brojeva), SciPY (numeričko iterativno rješavanje nelinearnih sustava jednadžbi) i Matplotlib (grafički prikaz rezultata).

CoolProp je biblioteka za proračun termodinamičkih svojstava fluida, kao što su plinovi i tekućine, pomoću jednadžbi stanja. Koristi se za precizno izračunavanje svojstava CO<sub>2</sub> (kao što su gustoća, entalpija, entropija, tlak, temperatura, itd.) u različitim fazama procesa, temeljeno na stvarnim termodinamičkim modelima.

NumPy je temeljna biblioteka za numeričke operacije u Pythonu. Omogućuje rad s velikim višedimenzionalnim nizovima (matricama) i pruža brze matematičke operacije. NumPy se koristi za izvođenje svih vrsta matematičkih operacija i manipulaciju podacima u velikim nizovima ili matricama. U algoritmu je ključan za obradu numeričkih podataka tijekom simulacija.

SciPy je znanstvena biblioteka koja sadrži napredne funkcije za optimizaciju, integraciju, interpolaciju i rješavanje nelinearnih jednadžbi. U algoritmu SciPy je ključan za rješavanje nelinearnih sustava jednadžbi, kao što su jednadžbe koje se pojavljuju u modeliranju toka fluida kroz cjevovod ili bušotinu. Također može koristiti metode optimizacije i aproksimacije za rješavanje složenih problema koji nemaju analitičko rješenje.

Matplotlib je alat za vizualizaciju podataka. Omogućuje stvaranje različitih tipova grafova, kao što su linijski grafovi, histogrami, 2D i 3D dijagrami. Ova biblioteka se koristi za prikazivanje rezultata simulacije u obliku grafova. Na primjer, omogućuje vam da vizualno pratite promjene u tlaku, temperaturi ili brzini protoka CO<sub>2</sub> kroz segmente cjevovoda ili bušotine.



#### 4. ANALIZA SLUČAJA: UTISKIVANJE CO<sub>2</sub> U AKVIFER U UVJETIMA POTKRITIČNOG TLAKA

Svrha ove analize slučaja je procjena termodinamičkih parametara i specifičnih utroška toplinske i električne energije u postupku utiskivanja CO<sub>2</sub> u ležište koje sadrži vodu, a time odgovara matematičkom opisu danom u prethodnom poglavlju. Iako je metoda predstavljena u ovome radu primjenjiva na široki spektar ulaznih parametara, za ovu analizu slučaja odabrani su neki tipični parametri temeljem iskustva i pregleda literature od strane autora.

##### 4.1 Postavke analize slučaja

Postavke za numerički proračun su navedene u Tablici 4-1, Tablici 4-2 te Tablici 4-3, a vrijednosti su procijenjene uglavnom temeljem općeg znanja i literaturnih navoda.

**Tablica 4-1.** Postavke analize slučaja: parametri površinske opreme

<i>Parametar</i>	<i>Vrijednost</i>	<i>Parametar</i>	<i>Vrijednost</i>
$p_{CO_2,0}$	7 bar	$p_{CO_2,k}$	70 bar
$T_{CO_2,0}$	25 °C	$T_{k,set}$	25 °C
$q_{m,CO_2,max}$	15 kg/s	$p_{p,set}$	80 bar
$N_k$	5	$L_{pip}$	40 km
$\eta_{is}$	0,8	$d_{pip}$	0,5 m
$p_{CO_2,4,max}$	150 bar	$N$	20
$N_w$	10	$T_{ok}$	25 °C
$h_{pip}$	0,05 mm		

**Tablica 4-2.** Postavke analize slučaja: parametri bušotine, perforacija i pribušotinske zone

<i>Parametar</i>	<i>Vrijednost</i>	<i>Parametar</i>	<i>Vrijednost</i>
$d_w$	0,2 m	$N_p$	72
$L_w$	1650 m	$s$	5
$h_w$	0,05 mm	$r_s$	0,3 m
$r_p$	6,5 mm		
$L_p$	30 cm		

**Tablica 4-3 .** Postavke analize slučaja: parametri ležišta

<i>Parametar</i>	<i>Vrijednost</i>	<i>Parametar</i>	<i>Vrijednost</i>
$p_{Ri}$	190 bar	$C_w$	10,25e-4 MPa <sup>-1</sup>
$T_R$	70 °C	$G_p$	15e8 m <sup>3</sup>
$k_R$	2,5 mD	$G$	20e8 m <sup>3</sup>
$h_R$	50 m	$A$	0,5
$S_{wi}$	0,25	$\omega$	0,1
$C_f$	4,95e-4 MPa <sup>-1</sup>	$r_e$	250 m

S ovim vrijednostima se ulazi u proračun, a rezultati su prezentirani u idućem poglavlju. Minimalno dozvoljena temperatura nakon pada tlaka u perforacijama i pribušotinskoj zoni se može postaviti kao

$$T_{CO_2,min} = \max(5^\circ\text{C}, T''@p_{perf} + 5^\circ\text{C}) \quad (4-1)$$

gdje su:  $T_{CO_2,min}$  - minimalno dozvoljena temperatura nakon pada tlaka u perforacijama i pribušotinskoj zoni (°C),

$T''@p_{perf}$  – temperatura suhozasićenog CO<sub>2</sub> pri tlaku  $p_{perf}$  (°C)

Riječima, minimalna dopuštena temperatura je maksimalna vrijednost između vrijednosti 5 °C i vrijednosti temperature suhozasićenog CO<sub>2</sub> pri tlaku  $p_{perf}$  uvećanom za 5 °C. Vrijednost od 5 °C osigurava praktični faktor sigurnosti.

#### 4.2 Analiza rezultata: ovisnost o količini utisnutog CO<sub>2</sub>

Simulacija je provedena s vremenskim korakom od 5 godina, i u tom razdoblju ostvarena su ukupno četiri vremenska koraka koji su prikazani u analizi rezultata. Slika 4-1 prikazuje ovisnost glavnih parametara simulacije (tlak, temperatura, izmjenjeni specifični radovi i topline, kao i injektivnost CO<sub>2</sub>) u ovisnosti o kumulativno utisnutoj količini CO<sub>2</sub> ( $G_{in}$ ). Oznake na slici odgovaraju oznakama na shemi modela prikazanoj na Slici 3-1.

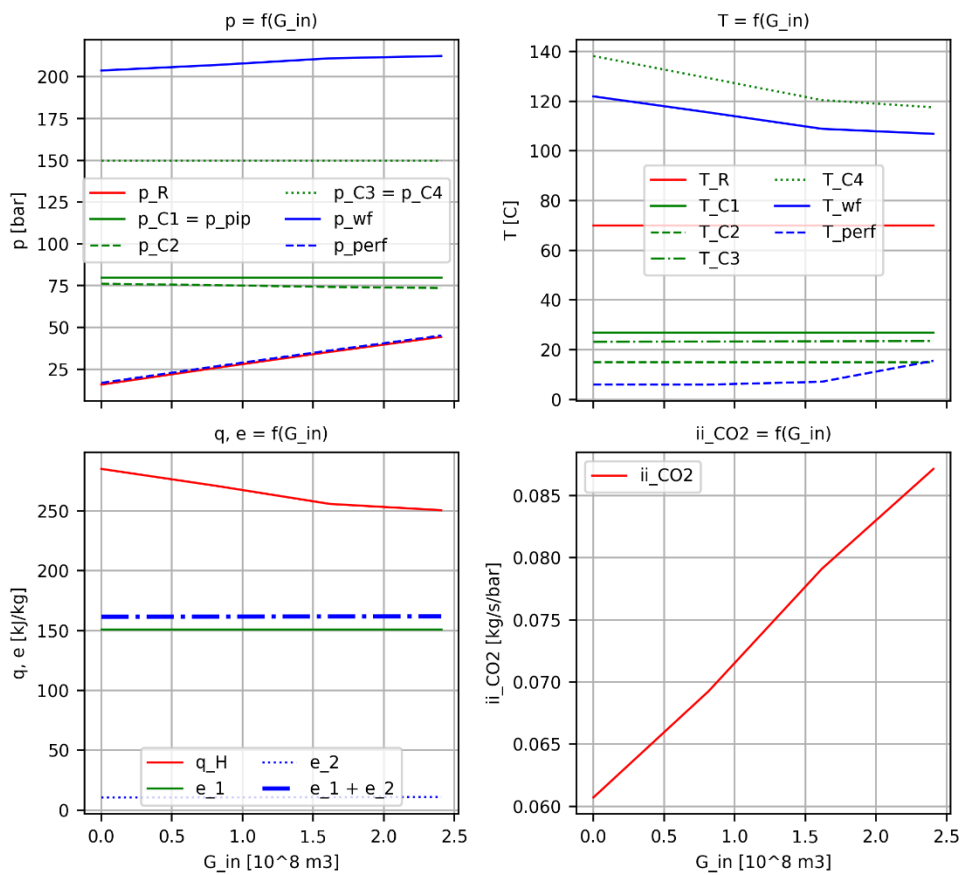
Specifični utrošak rada podijeljen je na specifični utrošak za pripremu transportom cjevovodom ( $e_1 = \sum_{i=1}^{N_k} w_{k,i} + w_{p,1}$ ) i pripremu za utiskivanje u bušotinu ( $e_2 = w_{p,2}$ ).

Injektivnost CO<sub>2</sub> je u ovom radu definirana kao omjer ukupnog masenog protoka CO<sub>2</sub> i razlike tlakova na dnu bušotine i ležišnog tlaka

$$I_{i,CO_2} = \frac{q_{m,CO_2}}{p_{wf} - p_R} \quad (4-2)$$

gdje su:  $I_{i,CO_2}$  – injektivnost CO<sub>2</sub> (kg/s/Pa),  
 $q_{m,CO_2}$  – maseni protok CO<sub>2</sub> (kg/s),  
 $p_{wf}$  – dinamički tlak na dnu bušotine (Pa),  
 $p_R$  – ležišni tlak (Pa).

S obzirom na to da se s vremenom povećava količina utisnutog plina, povećava se i protutlak ležišta kao i gustoća CO<sub>2</sub> na dnu bušotine, čime se prema rezultatima prikazanim u ovom radu, injektivnost CO<sub>2</sub> može u tom razdoblju povećavati.

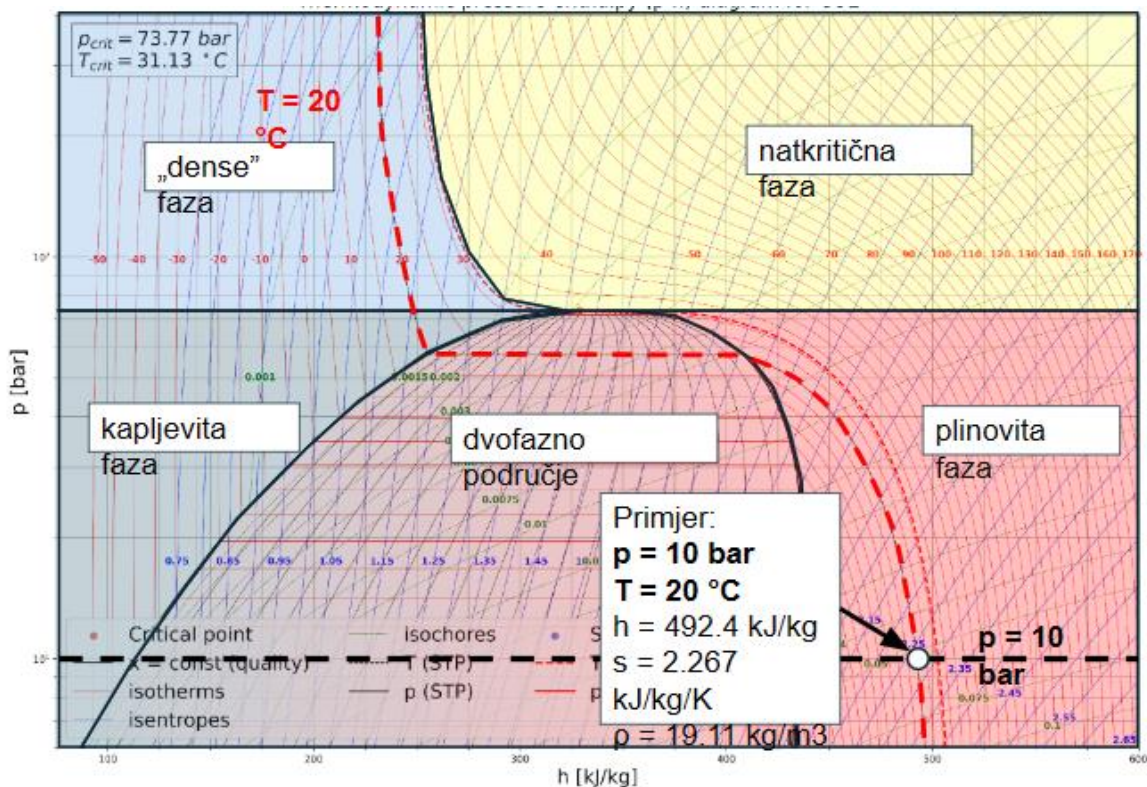


**Slika 4-1.** Glavni parametri procesa u ovisnosti o količini utisnutog plina

Vidljivo je kako tlak ležišta raste s porastom utisnutog CO<sub>2</sub>, a raste i njegova injektivnost. Specifični utrošak energije je približno isti za sve radne točke, a količina potrebne dovedene specifične topline je sve manja. To se može objasniti na način da porastom tlaka ležišta pad tlaka u perforacijama i pribušotinskoj zoni sve manji pa je rezultirajuća temperatura nakon prigušenja strujanja uslijed Joule-Thomsonovog efekta sve viša s većom količinom utisnutog CO<sub>2</sub>. Rezultirajući realizirani maseni protok kroz jednu bušotinu je oko 11 kg/s, odnosno 110 kg/s ukupno za svih 10 bušotina.

### 4.3 Analiza rezultata u termodinamičkim p-h dijagramima

Uobičajeni način detaljnog prikaza termodinamičkih procesa je pomoću p-h (tlak-entalpija) dijagrama, koji omogućava jasno praćenje različitih faza fluida tijekom njegovog kretanja kroz sustav. Na p-h dijagramu, prikazan na Slika 4-2, mogu se prikazati fazni prijelazi, od tekuće faze, preko dense faze, sve do natkritične faze.



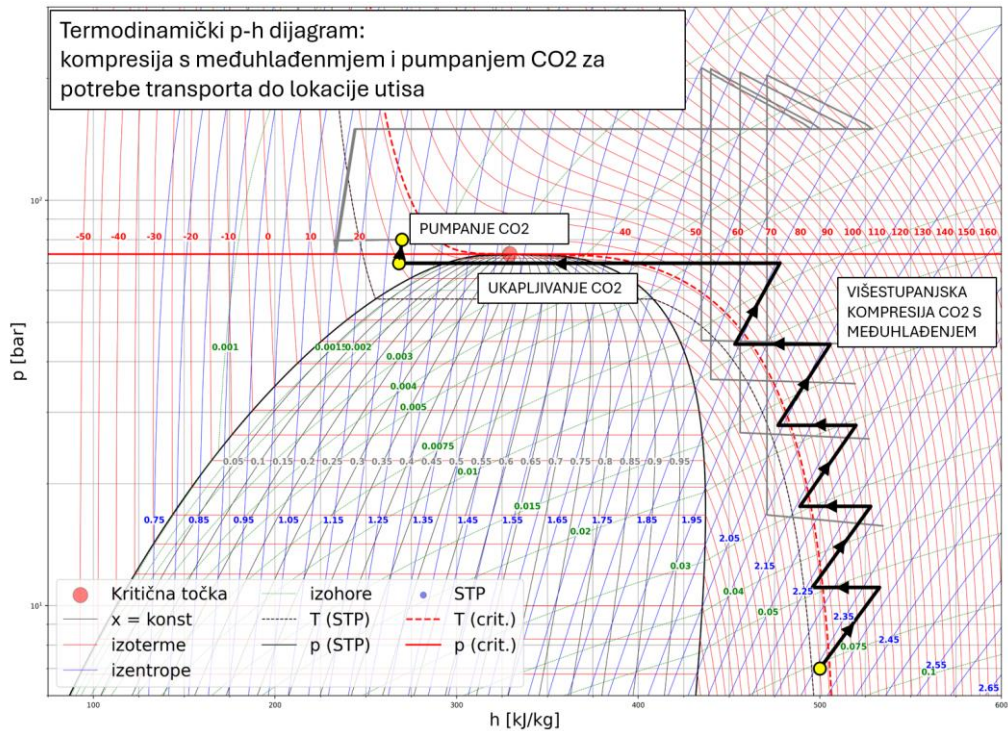
Slika 4-2. Svojstva CO<sub>2</sub> u termodinamičkom p-h dijagramu

Dense faza (gusta faza) odnosi se na stanje fluida u kojem se njegova gustoća značajno povećava, ali još uvijek ne prelazi u tekuće stanje. To je prijelazno stanje između plinovite i

tekuće faze, gdje se fluid ponaša kao visoko komprimirani plin, zadržavajući neke karakteristike plina, poput niske viskoznosti, dok pokazuje veću gustoću, sličnu tekućinama. U ovoj fazi, CO<sub>2</sub> se može efikasno transportirati kroz cjevovode jer kombinira prednosti niske energije potrebne za kompresiju s visokim volumenom transporta. Natkritična faza nastaje kada fluid prijeđe kritičnu točku, koja predstavlja specifičnu kombinaciju temperature i tlaka (za CO<sub>2</sub>, kritična temperatura je oko 31°C, a kritični tlak oko 73,8 bara). U natkritičnoj fazi CO<sub>2</sub> više nema jasnu razliku između tekućeg i plinovitog stanja. Njegova gustoća je slična tekućini, dok se njegova viskoznost i difuzivnost približavaju karakteristikama plinova. To omogućava visoku učinkovitost u transportu i skladištenju, jer se CO<sub>2</sub> može komprimirati do relativno malog volumena, a da pri tome nije potrebno koristiti previše energije za kompresiju, kao što bi to bio slučaj u plinovitoj fazi.

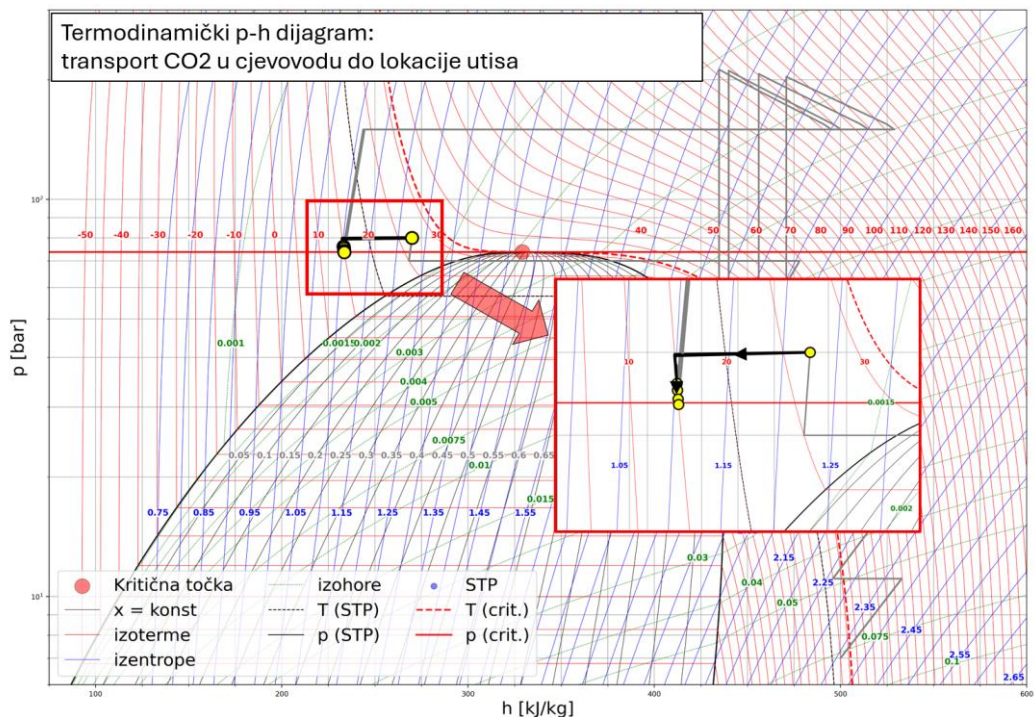
P-h dijagram nudi i praktičnu prednost jer omogućava precizno određivanje utrošenog rada kompresije i pumpanja CO<sub>2</sub>, odvedene topline tijekom kondenzacije, odvedene topline tijekom transporta te utrošene toplinske energije za zagrijavanje CO<sub>2</sub> prije utiskivanja u ležište. To se u p-h dijagramu jednostavno vidi kao razlika u entalpiji između početnog i završnog termodinamičkog stanja pojedinog procesa. Na ovaj način možemo točno pratiti energetske tokove unutar sustava, što je ključno za optimizaciju energetske učinkovitosti u transportu i kompresiji CO<sub>2</sub>. Cjelokupni proces je prikazan na Slikama (4-3 – 4-6), a odnose se na svaku zasebnu fazu modeliranja: (1) priprema za transport cjevovodom, (2) transport cjevovodom na lokaciju utisa, (3) pripremu CO<sub>2</sub> za utiskivanje i strujanje u bušotini i (4) strujanje između dna bušotine i ležišta kroz perforacije i pribušotinsku zonu.

Proces počinje pripremom CO<sub>2</sub> za transport cjevovodom, kako prikazuje Slika 4-3. Vidljiv je proces višestupanjske kompresije s međuhlađenjem pri čemu se plinoviti CO<sub>2</sub> dovodi na tlak  $p_{CO_2,k}$  i hlađenjem na konačnu temperaturu  $T_{k,set}$ . Nakon ukapljivanja pumpanjem se kapljevit CO<sub>2</sub> prevodi u *dense* fazu na natkritični tlak  $p_{p,set}$ . Ukupni specifični utrošak rada svih stupnjeva kompresije je 150 kJ/kg, a pumpanja 1,6 kJ/kg. Specifična odvedena toplina pri ukapljivanju na tlaku kondenzacije je veća od -200 kJ/kg. Ovaj dio procesa je isti za sve radne točke jer ovisi isključivo o parametrima za transport CO<sub>2</sub>.



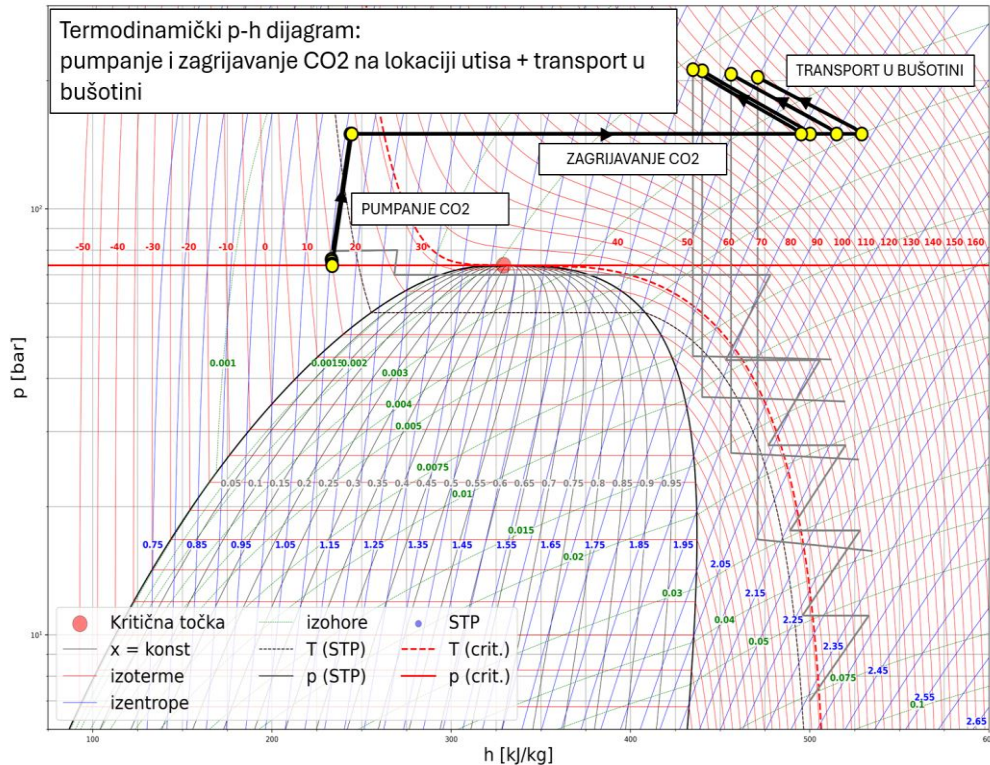
**Slika 4-3.** Termodinamički p-h dijagram procesa: višestupanjska kompresija s međuhlađenjem i pumpanjem

Termodinamički prikaz transporta je u *dense* fazi, pri čemu transportirani CO<sub>2</sub> popirima temperaturu okoline ( $T_{ok}$ ), a zbog viskoznosti dolazi i do pada tlaka, pri čemu je moguć prelazak u kapljevitu fazu. Proces prikazuje Slika 4-4.



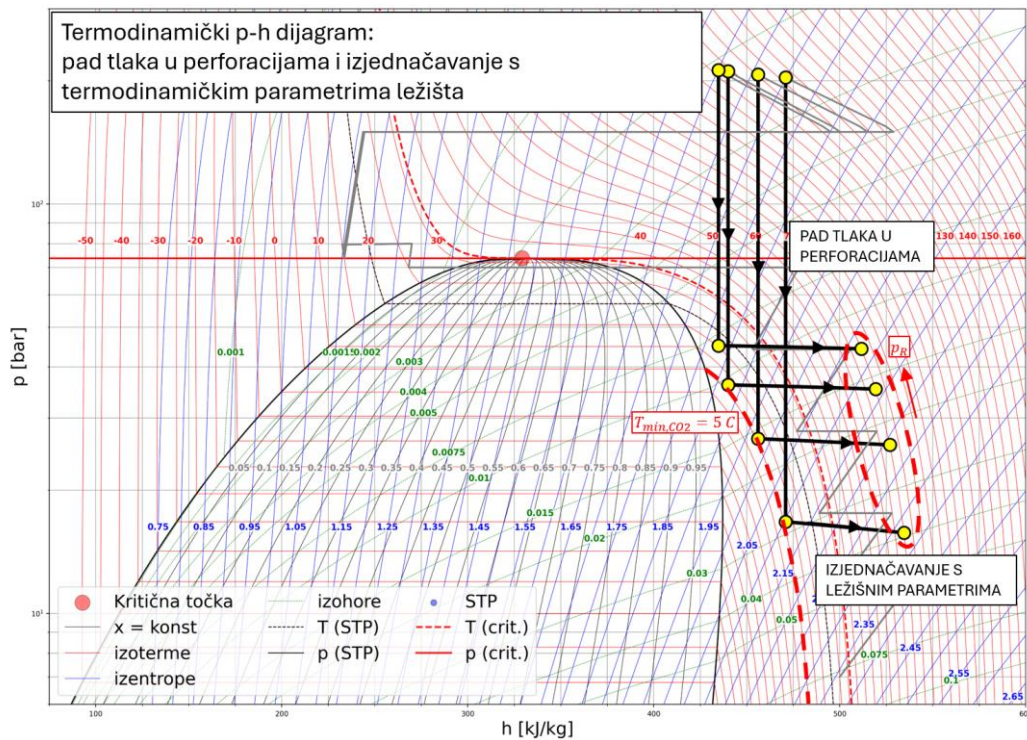
**Slika 4-4.** Termodinamički p-h dijagram procesa: transport CO<sub>2</sub> cjevovodom do lokacije utisa

Nakon transporta CO<sub>2</sub> na lokaciju utisa treba ga pripremiti za utiskivanje, Slika 4-5, tlačenjem na povišeni tlak (radi ostvarivanja većeg protoka) i zagrijavanjem kako bi se izbjeglo područje preniskih temperatura nakon ekspanzije između dna bušotine i ležišnih uvjeta.



**Slika 4-5.** Termodinamički p-h dijagram procesa: pumpanje i zagrijavanje CO<sub>2</sub> i transport u bušotini

Kod pumpanja CO<sub>2</sub> vidljiv je porast entalpije od 15 kJ/kg, što nije značajan utrošak rada, ali je zato specifični utrošak topline u svim točkama procesa iznad 250 kJ/kg. To je iznimno važno zbog pada tlaka u perforacijama i pribušotinskoj zoni kojeg prikazuje Slika 4-6.



**Slika 4-6.** Termodinamički p-h dijagram procesa: pad tlaka u perforacijama i izjednačavanje s parametrima ležišta

Vidljivo je kako je procjenjeni pad tlaka u perforacijama iznosi gotovo 200 bar u prvom koraku, te se postupno smanjuje kako tlak ležišta u idućim koracima raste. Pad temperature je također značajan, ali procjenjena temperatura na izlazu iz perforacija i pribušotinske zone nije niža od  $T_{min,CO_2}$ , niti je  $CO_2$  ušao u fazno područje kapljevine.



## 5. ZAKLJUČAK

Ovaj rad predstavlja spregnuti model proračuna termodinamičkih svojstava CO<sub>2</sub> pri njegovom komprimiranju, pumpanju i zagrijavanju za potrebe transporta i utisa u iscrpljeno plinsko ležište zasićeno vodom. Proračun je proveden na jednom hipotetskom primjeru, a rezultati pokazuju kvalitativno očekivani trend u termodinamičkim svojstvima CO<sub>2</sub>. Specifični utrošak energije za grijanje je u svim radnim točkama procesa bio iznad 250 kJ/kg, što predstavlja određeni trošak kojeg treba uzeti u obzir prilikom utiskivanja CO<sub>2</sub> u ležište potkritičnog tlaka. Specifični utrošak topline pada s porastom ležišnog tlaka. Specifična potrošnja energije za potrebe transporta CO<sub>2</sub> je dominantno na strani višestupanjske kompresije, pri čemu iznosi iznad 150 kJ/kg, dok pumpanje odnosno povećavanje tlaka CO<sub>2</sub> u kapljevitom stanju ne zahtijeva značajne količine energije. Značaj razvoja ovakvih modela je i u činjenici da se mnogi parametri u ležištu određuju posredno putem hidrodinamičkih mjerenja, te ne postoji drugi način da se odredi potrebna specifična toplina zagrijavanja CO<sub>2</sub> prije ulaska u bušotinu osim modeliranjem.

Buduća istraživanja bi mogla uključiti i druge podmodele za pad tlaka u perforacijama, kao i drugačije opisivanje ležišta koje primjerice ne mora imati konstantan tlak na svojim granicama. Također, potrebno je provesti i analizu osjetljivosti na numeričke parametre kao što su broj podjela u segmente ili veličina vremenskog koraka. Uz to, treba napomenuti kako će točnost modela ovisiti i o kvaliteti ulaznih podataka koji su često stručna procjena temeljem iskustva.

## LITERATURA

1. BACHU S., & ADAMS, J.J. (2003). Sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media in response to climate change: Capacity of deep saline aquifers to sequester CO<sub>2</sub> in solution. *Energy Conversion and Management*, 44(20), 3151-3175.
2. BELL, I., WRONSKI, J., QUOILIN, S., LEMORT, V. (2014). Pure and Pseudo-pure Fluid Thermophysical Property Evaluation and the Open-Source Thermophysical Property Library CoolProp. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, 6, 2498–2508.
3. BRENNAN, S.T., & BURRUSS, R.C. (2003). Specific sequestration volumes: A useful tool for CO<sub>2</sub> storage capacity assessment. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey.
4. COOPER, C., et al. (2009). A Technical Basis for Carbon Dioxide Storage. Prepared by the CO<sub>2</sub> Capture Project. CPL Press, London and New York.
5. ČIKEŠ, M. (2015). Proizvodno inženjerstvo nafte i plina. Sveučilišni udžbenik. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
6. EIKEN, O., RINGROSE, P., HERMANRUD, C., NAZARIAN, B., TORP, T.A. and HOIER, L. (2013). Importance of pressure management in CO<sub>2</sub> storage. *Energy Procedia*, 1(1), pp.5541-5548.
7. FIROOZABADI, A., KATZ, D. (2003). An Analysis of High-Velocity Gas Flow Through Porous Media. *J Pet Technol*, 31(02), 211–216. Paper Number: SPE-6827-PA doi:10.2118/6827-PA.
8. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). (2021). Net Zero by 2050: A Roadmap for the Global Energy Sector. URL: <https://www.iea.org/reports/net-zero-by-2050>
9. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). (2022). CCUS in Clean Energy Transitions. URL: <https://www.iea.org/reports/ccus-in-clean-energy-transitions>
10. INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). (2014). Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. URL: <https://www.ipcc.ch/report/ar5/wg3/>
11. KHOSHRAFTAR, Z., & GHAEMI, A. (2023). Prediction of CO<sub>2</sub> solubility in water at high pressure and temperature via deep learning and response surface methodology. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 7, 100338. doi:10.1016/j.cscee.2023.100338.

12. LU, H., MA, X., HUANG, K., FU, L., & AZIMI, M. (2020). Carbon dioxide transport via pipelines: A systematic review. *Journal of Cleaner Production*. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121994>.
13. MCKASKLE, R., BEITLER, C., DOMBROWSKI, K. and FISHER, K., 2022. The Engineer's Guide to CO2 Transportation Options. Available at SSRN 4278858.
14. METZ, B., DAVIDSON, O., DE CONINCK, H., LOOS, M., & MEYER, L. (ur.). (2005). Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). URL: <https://archive.ipcc.ch/pdf>.
15. ONYEBUCHI, V.E., KOLIOS, A., HANAK, D.P., BILIVOK, C., and MANOVIC, V. (2017). A systematic review of key challenges of CO2 transport via pipelines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 74, pp. 846-857. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.06.064>
16. RACKLEY, S.A. (2017). Carbon Capture from Power Generation. In: *Carbon Capture and Storage*, 2nd ed. Elsevier, pp. 75-101. URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812041-5.00004-0>
17. ROY, P., MOHANTY, A., & MISRA, M. (2022). Prospects of carbon capture, utilization and storage for mitigating climate change. *Environmental Science Advances*, 1(4), pp. 411. DOI: 10.1039/D2VA00236A.
18. RUANA, B., XUA, R., WEI, L., OUYANGA, X., LUOA, F., and JIANGA, P. (2013). Flow and thermal modeling of CO2 in injection well during geological sequestration. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 19, pp.271–280.
19. 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, 1509–1596. doi:10.1063/1.555991.
20. TAN, X., SHI, J., HUI, D., LI, Q., & WU, T. (2023). Material balance method and dynamic pressure monitoring for water-bearing gas reservoirs with CO2 injection. *Energies*, 16(12), 4592. doi:10.3390/en16124592.
21. THE PYTHON LANGUAGE REFERENCE. n.d. [online] URL: <https://docs.python.org/3/reference/> [26.05.2024].

22. VERMA, Y., VISHAL, V., and RANJITH, P.G. (2021). Sensitivity analysis of geomechanical constraints in CO<sub>2</sub> storage to screen potential sites in deep saline aquifers. *Frontiers in Climate*, 3, p.720959. URL: <https://doi.org/10.3389/fclim.2021.720959>

## IZJAVA

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

*Dario Zahatek*

---

Dario Zahatek



KLASA: 602-01/24-01/173  
URBROJ: 251-70-12-24-2  
U Zagrebu, 26. 9. 2024.

**Dario Zahatek, student**

## RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-01/24-01/173, URBROJ: 251-70-12-24-1 od 25.09.2024. priopćujemo vam temu diplomskog rada koja glasi:

### TERMODINAMIČKA PARAMETRIZACIJA UGLJIKOVOG DIOKSIDA U PROCESU NJEGOVOG TRAJNOG SKLADIŠTENJA U VODOM ZASIĆENA LEŽIŠTA PRI POTKRITIČNOM TLAKU

Za mentora ovog diplomskog rada imenuje se u smislu Pravilnika o izradi i obrani diplomskog rada izv. prof. dr. sc. Luka Perković nastavnik Rudarsko-geološko-naftnog-fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Mentor:

(potpis)

Izv. prof. dr. sc. Luka Perković

(titula, ime i prezime)

Predsjednica povjerenstva za  
završne i diplomske ispite:

(potpis)

Izv. prof. dr. sc. Karolina  
Novak Mavar

(titula, ime i prezime)

Prodekan za nastavu i studente:

(potpis)

Izv. prof. dr. sc. Borivoje  
Pašić

(titula, ime i prezime)