

# Stvaranje hidrata pri protjecanju plina s visokim udjelom CO<sub>2</sub>

---

**Turk, Jakov**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2020**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:686599>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-24**



*Repository / Repozitorij:*

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



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

**Stvaranje hidrata pri protjecanju plina s visokim udjelom CO<sub>2</sub>**

Završni rad

Jakov Turk

N4325

Zagreb, 2020.

Sveučilište u Zagrebu  
Završni rad  
Rudarsko-geološko-naftni fakultet

## STVARANJE HIDRATA PRI PROTJECANJU PLINA S VISOKIM UDJELOM CO<sub>2</sub>

JAKOV TURK

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

### Sažetak

Porastom globalnog zatopljenja dolazi do potrage za novim metodama smanjenja emisija stakleničkih plinova. Utiskivanjem plinova u iscrpljeno ležište koje sadrži vodu pod određenim uvjetima dolazi do stvaranja hidrata. Hidrati su prvobitno predstavljali problem u naftnoj industriji prilikom protjecanja plina kroz plinovode u hladnijim područjima, no napretkom znanosti sve se više uviđa njihova potencijalna vrijednost kao izvora energije i skladištenja plinova. U ovome radu opisano je fazno ponašanje N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> tercijarnog sustava fluidne inkluzije pri čemu je ugljikov dioksid najzastupljeniji.

Ključne riječi: emisije, hidrati, fluidne inkluzije, iscrpljeno ležište, izvor energije, skladištenje plina, CO<sub>2</sub>

Završni rad sadrži: 21 stranicu, 1 tablicu, 15 slika i 10 referenci.

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

Mentor: 1. izv. prof. dr. sc. Domagoj Vulin

Ocjenjivači: : 1. izv. prof. dr. sc. Domagoj Vulin  
2. izv. prof. dr. sc. Vladislav Brkić  
3. doc. dr. sc. Sonja Koščak Kolin

Datum obrane: 28.9.2020., Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu

## Sadržaj

<b>Popis slika.....</b>	<b>i</b>
<b>Popis oznaka.....</b>	<b>ii</b>
<b>Popis tablica.....</b>	<b>iii</b>
<b>1. Uvod.....</b>	<b>1</b>
<b>2. Stvaranje i vrste hidrata.....</b>	<b>2</b>
2.1. Struktura sI.....	2
2.2. Struktura sII.....	3
2.3. Struktura sH.....	4
<b>3. Utiskivanje CO<sub>2</sub> u iscrpljena ležišta.....</b>	<b>5</b>
3.1. Zasićena zona.....	7
3.2. Parcijalno zasićena zona.....	7
3.3. Netaknuta zona.....	7
3.4. Utjecaji na proces stvaranja hidrata.....	8
<b>4. Fazno ponašanje sustava CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>.....</b>	<b>10</b>
4.1. Ramanova spektroskopija i mikrotermometrija.....	11
4.2. Fazni prijelazi tercijarnog sustava fluidne inkluzije.....	11
4.3. Grafički prikaz faznog ponašanja.....	15
4.4. Problemi proučavanja fluidnih inkluzija.....	18
4.5. Model izohornog sustava CO <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> -N <sub>2</sub> .....	18
<b>5. Zaključak.....</b>	<b>19</b>
<b>6. Popis literature.....</b>	<b>20</b>

## Popis slika

Slika 1-1. Struktura hidrata.....	1
Slika 1-2. Metanski hidrat.....	1
Slika 2-1. Kristalne strukture hidrata sI.....	3
Slika 2-2. Kristalne strukture hidrata sII.....	3
Slika 2-3. Kristalne strukture hidrata sH.....	4
Slika 3-1. Zone ležišta prilikom utiskivanja CO <sub>2</sub> .....	6
Slika 3-2. Dijagram zasićenja hidratima u ovisnosti o propusnosti i udaljenosti od mjesta utiskivanja.....	8
Slika 3-3. Dijagram zasićenja slobodnim CO <sub>2</sub> u ovisnosti o propusnosti i udaljenosti od mjesta utiskivanja.....	9
Slika 4-1. Mineral s fluidnim inkluzijama.....	10
Slika 4-2. Sastavi plinova prisutnih u metamorfnim stijenama izmjereni Ramanovom analizom.....	13
Slika 4-3. Shema faznih prijelaza homogenizacije i volumetrijskih odnosa faza u ovisnosti o promjeni temperature.....	13
Slika 4-4. Shema faznih prijelaza sublimacije i volumetrijskih odnosa faza u ovisnosti o promjeni temperature.....	14
Slika 4-5. TX fazni dijagram binarnog sustava CO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> .....	15
Slika 4-6. TX fazni dijagrami sustava CO <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> .....	16
Slika 4-7. TX projekcije izohornih krivulja CO <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> (lijevo) i CO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> (desno) sustava.....	17
Slika 4-8. PT Dijagram faznih prijelaza od točke homogenizacije do uvjeta zarobljavanja.....	18
Slika 4-9. Shema 3D TX dijagrama tercijarnog sustava CO <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> -N <sub>2</sub> .....	20

## Popis oznaka i mjernih jedinica

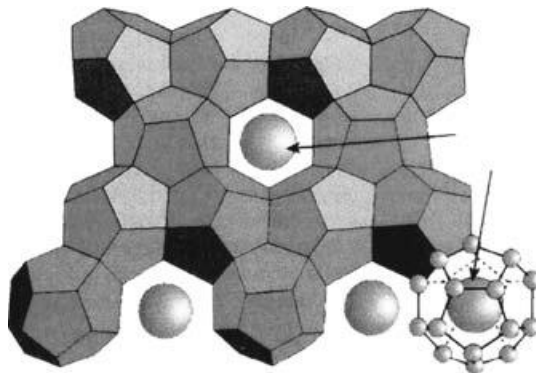
Oznaka	Mjerna jedinica	Opis oznake
$S_{H_2O}$	$m^3/m^3$	Zasićenje vodom
$S_{CO_2}$	$m^3/m^3$	Zasićenje ugljikovim dioksidom
$S_{hyd}$	$m^3/m^3$	Zasićenje hidratima
$S_{hyd,max}$	$m^3/m^3$	Zasićenje hidratima
$\rho_{H_2O}$	$kg/m^3$	Gustoća vode
$\rho_{hyd}$	$kg/m^3$	Gustoća hidrata
$M_{H_2O}$	$g/g$	Frakcija mase vode u hidratu
$S_{CO_2(i)}$	$m^3/m^3$	Zasićenje $CO_2$ tijekom rasta hidrata
$S_{H_2O(i)}$	$m^3/m^3$	Zasićenje vodom tijekom rasta hidrata
$K_{exp}$		Eksponencijalni faktor
$R$	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	Plinska konstanta
$C_g$	$mol/m^3$	Stvarna koncentracija $CO_2$
$C_{ge}$	$mol/m^3$	Ravnotežna koncentracija $CO_2$
$dkf$	$m^3$	Volumen mrežne strukture
$\Phi_f$	$m^3/m^3$	Poroznost stijene
$T$		Temperatura
$p$	MPa, bar	Tlak
$K_f$	$m^2$	Propusnost
$X$	% mol	Molni udio

**Popis tablica**

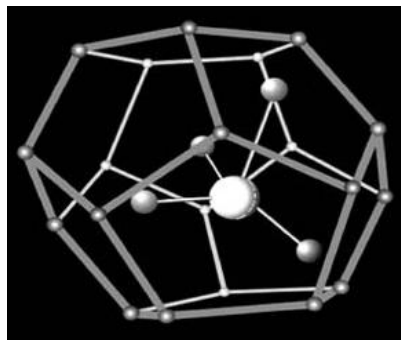
Tablica 1-1. Prikaz faznih kombinacija fluidnih inkluzija.....12

## 1. Uvod

Hidrati su zapaljive kristalinske strukture izgrađene od molekula vode i gostujućih molekula plina poput metana, etana, ugljikovog dioksida, propana, etana i dušika (Demirbas, 2010.). Naziv “klatrat“ (engl. clathrate, grč. klathron) označava barijeru, prepreku za molekule plina koje su zarobljene u trodimenzionalnoj rešetci – „ledu“, vezane vodikovim vezama i odnose se na kristalinske strukture metana i molekula vode (Slika 1-1.). Otkriveni su krajem 19. stoljeća, te su zbog mogućnosti formiranja iznad temperature leđišta vode zaintrigirali znanstvenike. Početkom transportiranja plina 1930-ih godina kroz hladnija područja, hidrati poprimaju veću pozornost zbog problema čepjenja plinovoda. Procjenjuje se da hidrati metana sadrže više ugljika nego sva ostala fosilna goriva zajedno. Njihova vrijednost kao potencijalnog izvora energije očituje se u sposobnosti kompresije plina. Naime, 1 m<sup>3</sup> hidrata na atmosferskom tlaku i standardnoj temperaturi oslobađa 164 m<sup>3</sup> prirodnog plina i 0.8 m<sup>3</sup> vode.



Slika 1-1. Struktura hidrata (Demirbas, 2010.)



Slika 1-2. Metanski hidrat (Demirbas, 2010.)



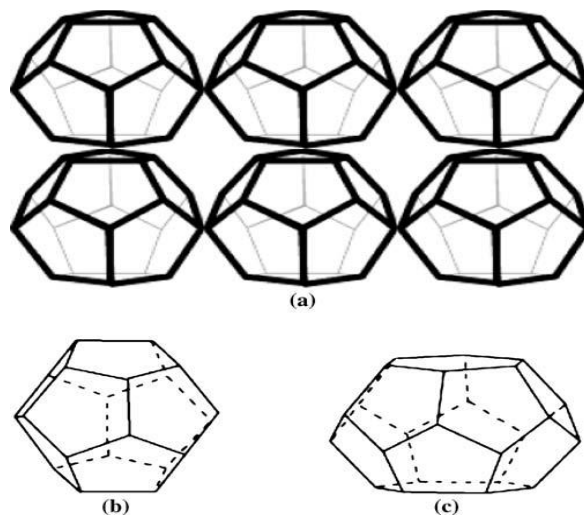
## 2. Stvaranje i vrste hidrata

Hidrati nastaju u uvjetima niske temperature i visokog tlaka uz prisustvo vode. Prirodno se pojavljuju na morskom dnu na dubinama od 500 m gdje anaerobnom degradacijom organske tvari nastaje metan te u polarnim predjelima ispod permafrosta. Tlak i temperatura pri kojem nastaju hidrati i ostaju stabilni ovisi o sastavu smjese plina. Brzina formiranja hidrata ovisi o prijenosu temperature i mase. Stvaranje hidrata je egzotermna reakcija pri kojoj se prilikom formiranja hidrata 6 do 12% toplinske energije ispušta u okolinu. Niska temperatura okoline je potrebna kako bi snizila temperaturu formacije. Temperatura također determinira volumen zarobljenih molekula plina. Volumen plina u hidratima raste smanjenjem temperature i povećanjem tlaka. Maseni transport omogućuje otopljenje plina u vodi.

Zavisno o veličini gostujuće molekule plina u strukturi, hidrati se mogu podijeliti u tri skupine: struktura sI, sII i sH. Hidrati sI i sII prilikom ostvarenja uvjeta za formiranje kristaliziraju kubično, dok hidrati sH kristaliziraju heksagonsko simetrično.

### 2.1. Struktura sI

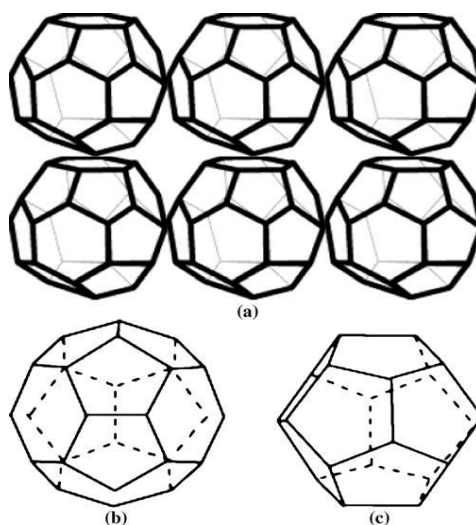
Hidrati ove strukture sadrže 46 molekula vode raspoređene kao osam peterokutnih dodekaedarskih kaveza i mogu prihvatiti do 8 molekula plina. Najčešće su to manje molekule plina poput metana, etana i ugljikovog dioksida. Tip hidrata sI (Slika 2-1.) je najmanji od tri navedena tipa hidrata. Primjer hidrata sI je  $(\text{CO}_2)_{8-y} \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ . Zasićenost hidrata sI plinovima se kreće od 70 do 90%.



Slika 2-1. Kristalne strukture hidrata sI (Demirbas, 2010.)

## 2.2. Struktura sII

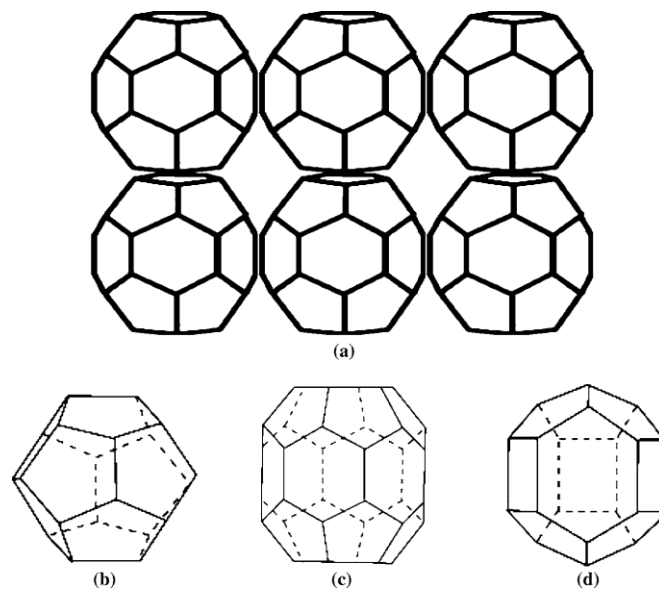
Klatrati sII (Slika 2-2.) sadrže 136 molekula vode raspoređenih i 24 gostujućih molekula plina raspoređenih u 24 heksadekahedronskih kaveza. Hidrati ovog tipa su obično formirani s većim molekulama plina poput propana i izobutana. Strukture sI i sII mogu biti formirane jednim gostujućim plinom na način da taj plin popunjava najmanje 70% praznina u strukturi te iz tog razloga još nazivaju i jednostavni hidrati.



Slika 2-2. Kristalne strukture hidrata sII (Demirbas, 2010.)

### 2.3. Struktura sH

Hidrati strukture sH sadrže 34 molekule vode i kristaliziraju heksagonski (Slika 2-3.). U usporedbi sa prethodnim strukturama prihvaćaju najveće gostujuće molekule plina izopentana, metilcikloheksana i dimetilbutana, no samo šest molekula navedenih plinova na 34 molekule vode uz prisustvo manjih molekula plina. Velike molekule plina popunjavaju veće praznine, dok manje molekule popunjavaju manje praznine.



Slika 2-3. Kristalne strukture hidrata sH (Demirbas, 2010.)

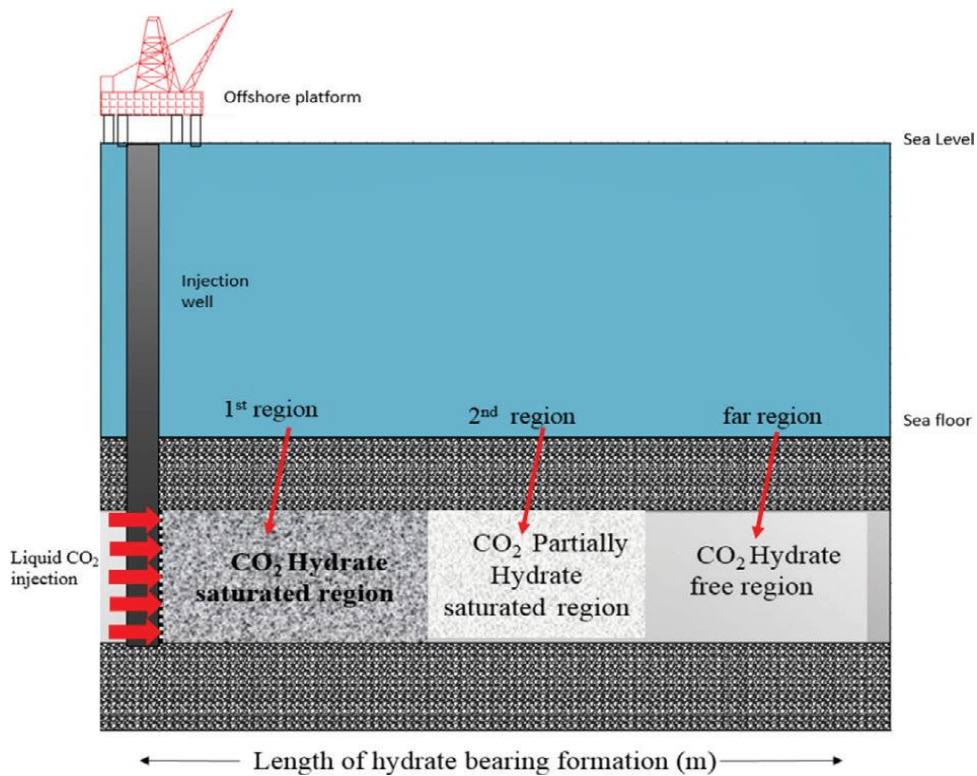
### 3. Utiskivanje CO<sub>2</sub> u iscrpljena ležišta

Stvaranje hidrata i skladištenje stakleničkih plinova s ciljem smanjenja emisija moguće je utiskivanjem hladnog ugljikovog dioksida pod visokim tlakom u iscrpljena ležišta nafte i plina. Na stvaranje hidrata metodom utiskivanja utječu mnogi čimbenici poput poroznosti i propusnosti stijene, uvjeti tlaka i temperature ležišta, zasićenje vodom, tlaka utiskivanja plina, veličina samog ležišta te udaljenost od mjesta utiskivanja.

Prilikom utiskivanja ukapljenog ugljikovog dioksida ležište se može podijeliti u tri zone s obzirom na udaljenost od mjesta utiskivanja i zasićenost hidratima (Shagapov i dr., 2008.). Prva zona koja je najbliža utisnoj bušotini se naziva zasićena zona jer je zasićenje ugljikovim dioksidom maksimalno i sva voda je kristalizirala u hidrate. Sljedeća zona je parcijalno zasićena zona u kojoj je zasićenje hidratima manje nego u zasićenoj zoni uz prisustvo otopine ugljikovog dioksida i vode te slobodnog ugljikovog dioksida. Posljednja je nezasićena (netaknuta) zona u kojoj nema pojave formacije hidrata. Utisnuti ugljikov dioksid će uvijek ostati u tekućem stanju zbog visokog tlaka ležišta osim ako ne dođe do formiranja hidrata. Porni prostor je u potpunosti zasićen sa tri komponente, ugljikovim dioksidom, vodom i formiranim hidratima.

$$S_{H_2O} + S_{CO_2} + S_{hyd} = 1 \quad (3 - 1.)$$

Komponente mogu biti prisutne kao slobodni ugljikov dioksid, slobodna voda, otopina ugljikovog dioksida i vode te kao otopina ugljikovog dioksida, vode i hidrata.



Slika 3-1. Zone ležišta prilikom utiskivanja CO<sub>2</sub> (Sheraz i dr., 2019.)

Tijekom kontinuiranog utiskivanja tekućeg ugljikovog dioksida u iscrpljeno ležište, za analizu stvaranja hidrata postavljene su sljedeće pretpostavke:

- formiranje hidrata ovisi o topivosti plina u slojnoj vodi
- formiranje hidrata započinje i nastavlja se samo ako je ležišni tlak iznad kritičnog tlaka
- voda je nestlačiva i nepokretna kroz ležište
- zasićenost hidratima je konstantna nakon uspostavljanja ravnotežnog stanja

### 3.1. Zasićena zona

Tijekom procesa stvaranja hidrata u prvoj zoni od mjesta utiskivanja, zasićenje hidratima je maksimalno uz prisutnost slobodnog tekućeg ugljikovog dioksida i ne ovisi o vremenu i udaljenosti od mjesta utiskivanja. Jednadžba za određivanje zasićenja hidrata u ovoj zoni može se izraziti kao:

$$S_{hyd,max} = \frac{\rho_{H2O} \cdot S_{H2O}}{\rho_{hyd} \cdot M_{H2O}} \quad (3 - 2.)$$

Pri čemu su gustoća vode, gustoća hidrata i masa frakcije vode konstante vrijednosti. Parametar  $S_{H2O}$  u jednadžbi (2) predstavlja inicijalno zasićenje vodom u pornom prostoru. Zasićenje hidratima je konstantno zbog toga što je sva voda kristalizirala u hidrate. Dakle zasićenje vodom nakon postizanja maksimalnog zasićenja hidrata  $S_{H2O(i)}$  iznosi nula, pa se zasićenje slobodnim ugljikovim dioksidom izračunava jednadžbom (3).

$$S_{CO2(i)} = 1 - S_{H2O(i)} - S_{hyd,max} \quad (3 - 3.)$$

### 3.2. Parcijalno zasićena zona

U parcijalno zasićenoj zoni stvaranje hidrata je moguće samo kada su uvjeti temperature i tlaka unutar kritičnih vrijednosti. Parametri koji utječu na stvaranje hidrata mijenjaju se ovisno o proteklom vremenu i udaljenosti od mjesta utiskivanja. Zasićenje hidratima se dakle mijenja s promjenom vremena i izračunava se pomoću jednadžbe (4).

$$\frac{\partial S_{hyd}}{\partial t} = K_{exp} \times e^{-\frac{E}{RT}} \times [(C_g - C_{ge})] \times d_{kf} \times S_{H2O(i)} \times \Phi f \quad (3 - 4.)$$

### 3.3. Netaknuta zona

Tijekom utiskivanja ugljikovog dioksida ležišni tlak i temperatura se mijenjaju s vremenom pa se za netaknutu zonu može koristiti jednadžba (4). U netaknutoj zoni ne

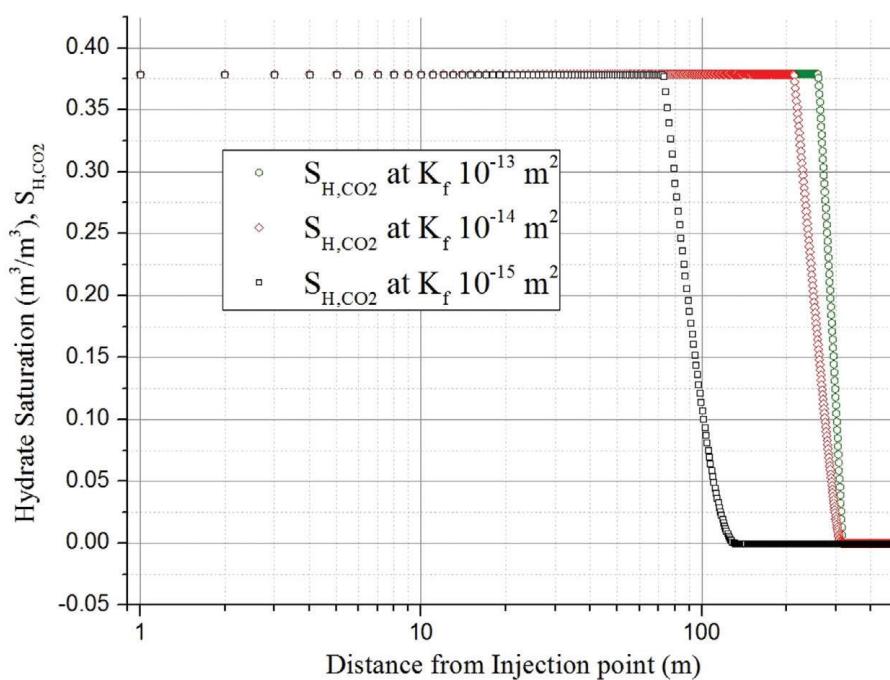
dolazi do stvaranja hidrata pa izraz za zasićenje hidrata iznosi nula. Također, zasićenje vodom je maksimalno.

$$\frac{\partial S_{hyd}}{\partial t} = 0 \quad (3 - 5.)$$

### 3.4. Utjecaji na proces stvaranja hidrata

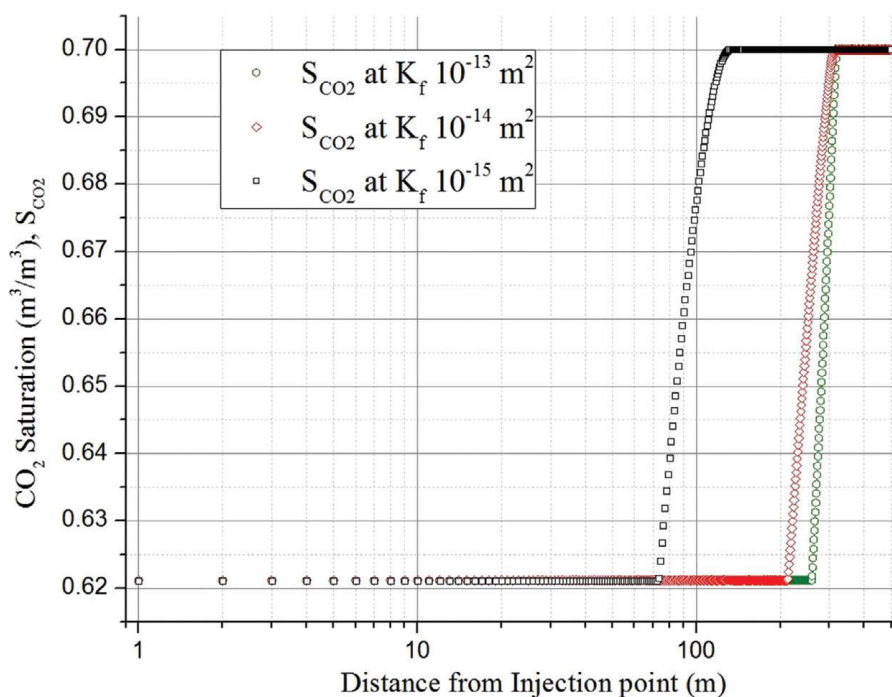
Formiranje hidrata ovisi o mnogim faktorima koji se mijenjaju s vremenom i udaljenosti od mjesta utiskivanja. Najveći utjecaj imaju distribucija tlaka, temperature, duljina ležišta, udaljenost od mjesta utiskivanja, zasićenje pojedinih komponenti, propusnost i poroznost. Ovaj proces stvaranja hidrata promatran je pri temperaturi od 276 K i tlaku od 17 MPa tokom 30 dana.

Jedan od najbitnijih parametara stvaranja hidrata je propusnost stijene. Formiranje hidrata je proporcionalno vrijednosti propusnosti, odnosno smanjenjem propusnosti stijene sa  $10^{-13}$   $m^2$  na  $10^{-14}$  i  $10^{-15}$   $m^2$  smanjuje se zasićenje hidratima. Razlog tomu je što smanjenje propusnosti stijene direktno smanjuje propusnost i brzinu kretanja utiskivanih molekula ugljikovog dioksida unutar porozne sredine čime se usporava proces stvaranja hidrata.



Slika 3-2. Dijagram zasićenja hidratima u ovisnosti o propusnosti i udaljenosti od mjesta utiskivanja (Sheraz i dr., 2019.)

Nasuprot tome, zasićenje slobodnim ugljikovim dioksidom je obrnuto proporcionalno formiranju hidrata. Smanjenjem propusnosti formacije smanjuje se i mogućnost prolaska fluida kroz porni prostor. Također, hidrati kao čvrsti agregati popunjavaju i čepe pore što sprječava prolazak slobodnim molekulama CO<sub>2</sub> kroz poroznu sredinu.



Slika 3-3. Dijagram zasićenja slobodnim CO<sub>2</sub> u ovisnosti o propusnosti i udaljenosti od mjesta utiskivanja (Sheraz Ahmad, Yimming Li, 2019.)

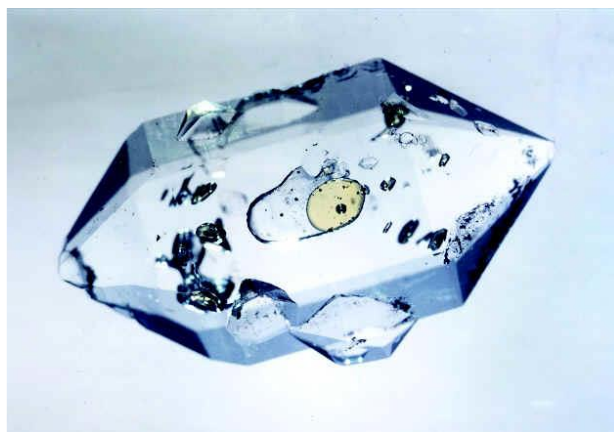
Tlak također ima značajnu ulogu pri formiranju hidrata. Raspodjela tlaka kroz ležište utječe na brzinu kretanja molekula ugljikovog dioksida, gustoću i propusnost. Brzina kretanja molekula i gustoća CO<sub>2</sub> smanjuju se zbog smanjenog gradijenta tlaka.

Za utiskivanje velikih količina tekućeg ugljikovog dioksida potreban je veći tlak utiskivanja, no povećan tlak može imati negativne posljedice na integritet i čvrstoću formacije. Moguće je rješenje korištenjem više utisnih bušotina što će rezultirati boljim i bržim procesom stvaranja hidrata sa manjim tlakom utiskivanja.



#### 4. Fazno ponašanje sustava CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>

Fluidne inkluzije mogu nastati tijekom rasta minerala. Zbog nepravilnosti i praznina u kristalnoj rešetci, mineral može zarobiti fluide iz kojih je kristalizirao (Strmić Palinkaš, 2010.). Prirodno pojavljujuće fluidne inkluzije sadrže plinove i kapljevine sustava C-O-H-N-S, odnosno molekula H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> i H<sub>2</sub>S. Fluidne inkluzije s obzirom na nastanak mogu biti primarne i sekundarne (Van den Kerkhof, 1988.). Primarne inkluzije formirane su tijekom rasta minerala, a sekundarne nakon kristalizacije minerala domaćina. Također, s obzirom na fazno stanje mogu biti jednofazne, dvofazne i višefazne. Prirodno se pojavljuju u zemljinoj kori u magmatskim, metamorfnim i sedimentnim stijenama i veličina im varira od 5 do 30 μm. Kvarc je najpogodniji za stvaranje fluidnih inkluzija zbog toga što ne reagira sa fluidima i velike sposobnosti rekristalizacije. Uz kvarc, pogodni su i minerali apatit, fluorit, halit i kalcit (Roedder 1984.). Za analiziranje fluidnih inkluzija postavljene su sljedeće pretpostavke: kemijski sastav fluidne inkluzije ostao je nepromijenjen od trenutka formiranja, volumen inkluzije ostao je nepromijenjen i fluid zahvaćen u inkluziji je homogen (Strmić Palinkaš, Sabina, 2010.). U nastavku ovog rada opisan je višefazni sustav fluida CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>.



Slika 4-1. Mineral s fluidnim inkluzijama (Strmić Palinkaš, Sabina, 2010.)

Fazno ponašanje fluidnih inkluzija promatra se u uvjetima temperature između -180 °C i +35 °C i konstantnog volumena. Tako nisku temperaturu moguće je postići hlađenjem fluida tekućim dušikom. Ovaj sustav je izrazito zanimljiv iz razloga što su istraživanja pokazala kako utiskivanje CO<sub>2</sub> i N<sub>2</sub> u metanske hidrate može rezultirati simultanim skladištenjem CO<sub>2</sub> i eksploatacijom metana, CH<sub>4</sub> (Kvamme, B., 2015.).

Postupak se temelji na principu zamjene molekula u prazninama kristala hidrata. Pri tom postupku dušik,  $N_2$  ima ulogu postizanja fazne ravnoteže.

Tercijarni sustavi fluidnih inkluzija i njihovo fazno ponašanje ponajviše je proučavano tehnikom Ramanove spektroskopije i metodom mikrotermometrije, odnosno u uvjetima niske temperature, no još se koriste i ionska i plinska kromatografija. Takvom istraživanju posebnu pažnju posvetio je nizozemski znanstvenik Van Den Kerkhof (1988.).

#### 4.1. Ramanova spektroskopija i mikrotermometrija

Ramanova vibracijska spektroskopija je tehnika ispitivanja energetske stanja molekula u otopinama i ta metoda otvara mogućnosti određivanja molarnih volumena sustava mješovitih fluida u metamorfnim stijenama. Nazvana je po indijskom fizičaru Č.V. Ramanu. Metoda se temelji na Ramanovom efektu odnosno ozračivanju uzorka monokromatskim zračenjem (npr. laserska svjetlost) i praćenju elastičnog zračenja i apsorpcije svjetlosnih zraka. Oprema za ovakvu vrstu spektroskopije se sastoji od spektrometra s laserom i mikroskopa. Ramanova spektroskopija je omogućila analizu fluidne inkluzije na nedestruktivan način.

Mikrotermometrija je metoda koja se temelji na principu fazne ravnoteže te hlađenja i zagrijavanja fluidnih inkluzija (od  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $+200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Mikrotermometrija služi za određivanje temperatura faznih promjena fluidnih inkluzija. Metoda je izrazito korisna za određivanje temperatura pri kojima dolazi do stvaranja minerala, sastava fluida i gustoće pojedinih komponenata.

#### 4.2. Fazni prijelazi tercijarnog sustava fluidne inkluzije

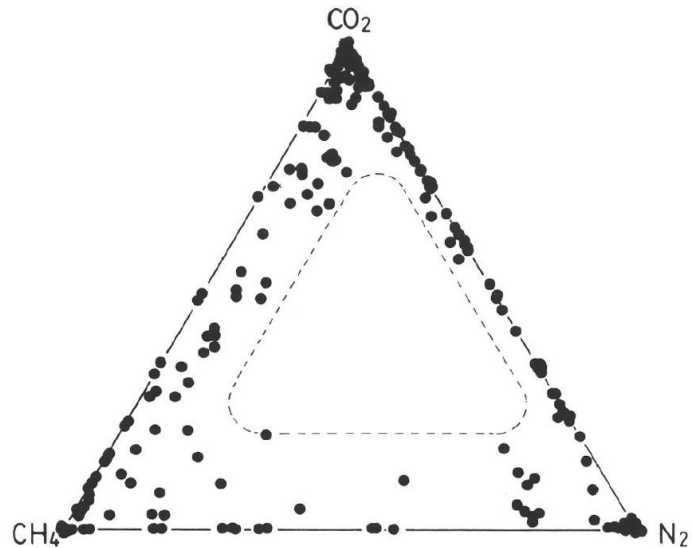
Svi fazni prijelazi sustava mogu se podijeliti kao početni ili konačni, a to su topljenje, homogenizacija, parcijalna homogenizacija, sublimacija ili stabilna homogenizacija (Van Den Kerkhof 1989.). Topljenje je definirano kao svaki prijelaz iz trofaznog u dvofazno stanje. Homogenizacija uvijek rezultira prijelazom iz trofaznog u jednofazno stanje. Sublimacija označava nestanak čvrstog ugljikovog dioksida, odnosno prijelaz iz stanja krute i tekuće faze u tekuće stanje. Fazna ponašanja ovog tercijarnog sustava možemo promatrati kao izohorne binarne sustave  $\text{CO}_2\text{--CH}_4$  i  $\text{CO}_2\text{--N}_2$ . Ponašanje takvih mješavina fluida

moguće je prikazati PVTX izohornim dijagramima, koji uključuju parametre tlaka, molarnog volumena, temperature i sastava fluida. Temperature faznih prijelaza su mjerene prilikom zagrijavanja nakon postupka hlađenja iz razloga što prijelaz prilikom hlađenja uzrokuje metastabilno stanje fluida. Metastabilno stanje označava stanje pri kojem sustav ima veću energiju nego stabilan sustavu kontroliranim uvjetima da ga se ne dovede u nestabilno stanje. Bitna činjenica u razmatranju ovih sustava je da iznad  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$  najviše dvije hlapive faze mogu koegzistirati u  $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-N}_2$  sustavu. Posljedično, iznad  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$  maksimalan broj faza je tri, a to su čvrsta (engl. solid, S), kapljevita (engl. liquid, L) i plinovita (engl. vapor, V) iako je teoretski moguće sedam kombinacija između tri faze. Mikroskopom je moguće razlikovati samo četiri kombinacije faza (S+L+V, L+V, S+F i F) jer se tekuća i plinovita faza smatraju fluidom (engl. fluid, F).

Broj faza	Kombinacija faza	Promatrane faze
3	S+L+V	S+L+V
2	L+V	L+V
	S+V	S+F
	S+L	
	V	F
	L	

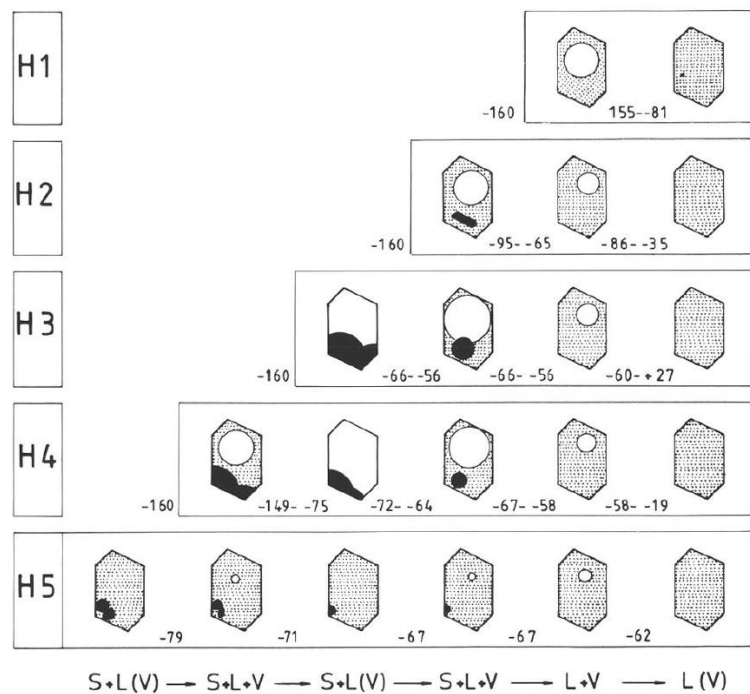
Tablica 1-1. Prikaz faznih kombinacija fluidnih inkluzija (S-solid; L-liquid; V- vapor; F - fluid)

(Van den Kerkhof, 1988.)

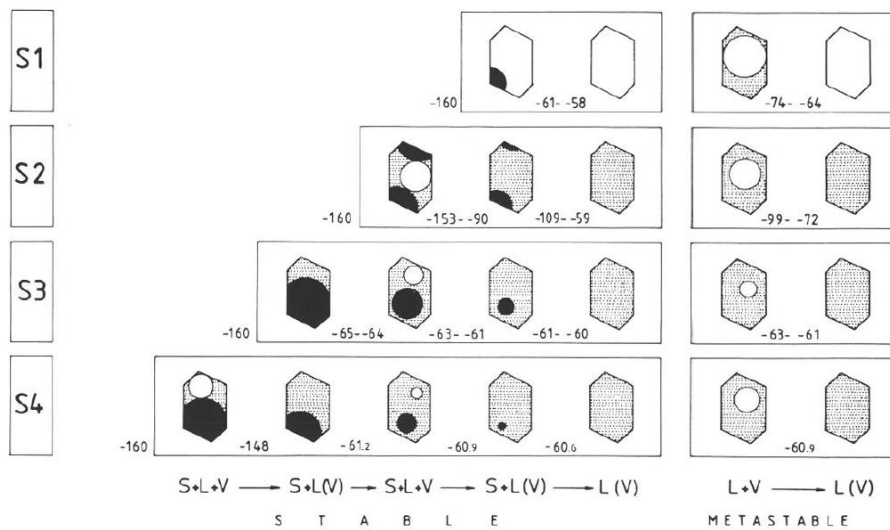


Slika 4-2. Sastavi plinova prisutnih u metamorfnim stijenama izmjereni Ramanovom analizom (Van den Kerkhof, 1988.)

Kerkhof je fazna ponašanja inkluzije fluida podijelio u dvije skupine: skupina homogenizacije i sublimacije, odnosno H-tip i S-tip. Broj faznih prijelaza varira od 1 do 5 za homogenizaciju i od 1 do 4 za sublimaciju.



Slika 4-3. Shema faznih prijelaza homogenizacije i volumetrijskih odnosa faza u ovisnosti o promjeni temperature (Van den Kerkhof, 1988.)  
(crno-kruti CO<sub>2</sub>; točkasto-tekuća faza; bijelo-plinovita faza)

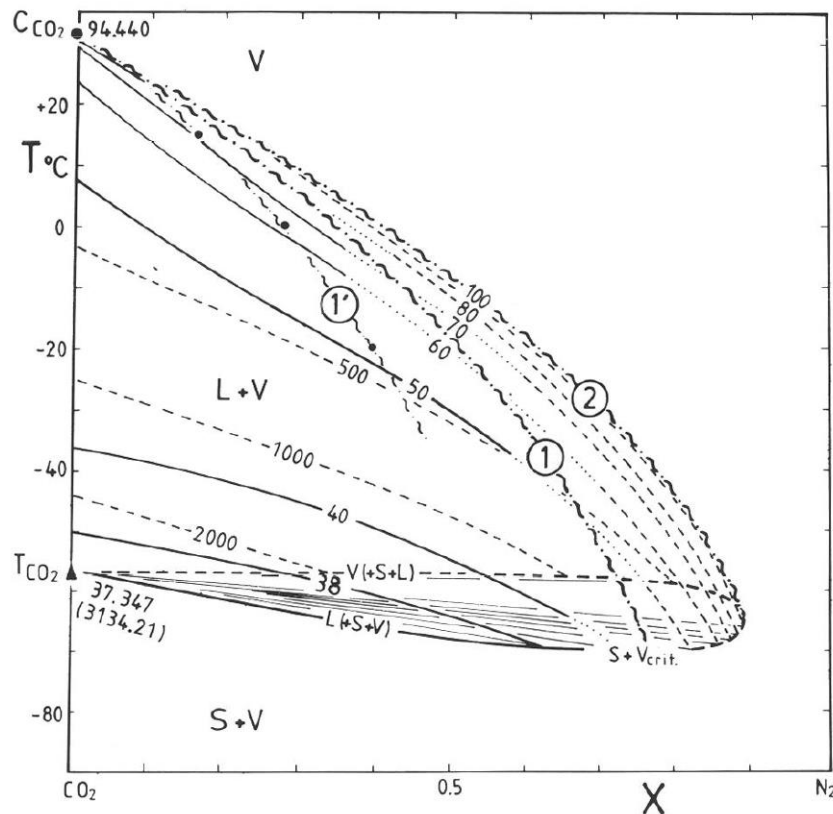


Slika 4-4. Shema faznih prijelaza sublimacije i volumetrijskih odnosa faza u ovisnosti o promjeni temperature (Van den Kerkhof, 1988.)

Proces homogenizacije karakterizira nestanak ugljikovog dioksida u krutom agregatnom stanju uz prisustvo dvije tekuće faze i daljnjom potpunom homogenizacijom sustava. Dakle u početnim uvjetima homogenizacije u sustavu su prisutna sva tri agregatna stanja, a u konačnim uvjetima samo jedno agregatno stanje, tekuće ili plinovito. Prilikom procesa sublimacije, s druge strane, kruti ugljikov dioksid u početnom stanju koegzistira samo sa jednom, tekućom ili plinovitom fazom. Konačni proces sublimacije također rezultira tekućom ili plinovitom fazom. Konačnom stanju homogenizacije i sublimacije prethode nekoliko faznih prijelaza poput parcijalne homogenizacije, početnog topljenja i konačnog topljenja. Broj faznih međuprijelaza ovisi o rasponu temperatura. Sublimacija se odvija pri manjim molarnim volumenima i većom koncentracijom dušika i metana. (Burruss 1981.) .

#### 4.3. Grafički prikaz faznog ponašanja sustava u kojima nastaju hidrati

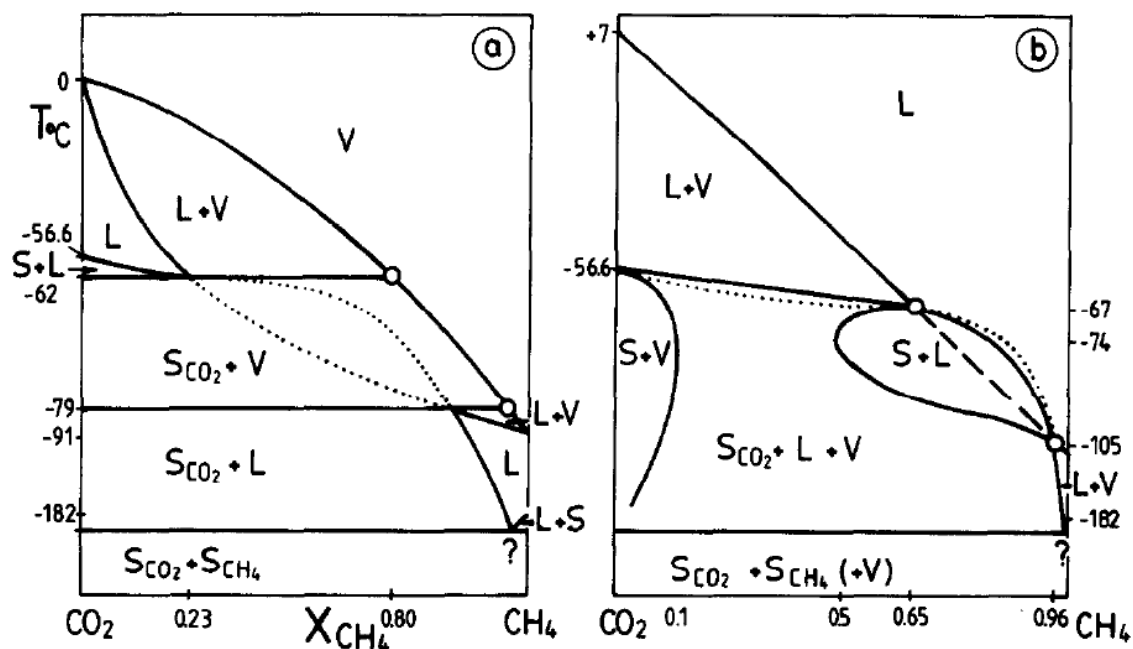
Radi pojednostavljenja analize, može se pretpostaviti da komponente sustava imaju konstantne vrijednosti volumena i mase. Nadalje, njihova gustoća i molarni volumen tada moraju biti konstantni i u tom slučaju se sustav može smatrati izohornim i promatrati kao takav. U binarnom sustavu pratimo tri varijable: molarni volumen ( $\bar{v}$ ), temperaturu (T) i sastav fluida (X). Mogu se koristiti  $\bar{v}X$  dijagrami koji prikazuju izoterme ili TX dijagrami koji prikazuju izohore binarnih sustava  $\text{CO}_2\text{--CH}_4$  i  $\text{CO}_2\text{--N}_2$ . Dijagrami su izvedeni iz Heyenove jednadžbe stanja. Dijagram na slici 4-5. je izveden analizom uzorka metamorfne, vulkanske stijene *Furua Granulite* kompleksa u Tanzaniji (Coolen 1980.)



Slika 4-5. TX fazni dijagram binarnog sustava  $\text{CO}_2\text{--N}_2$  (Darimont, 1986.)

Zakrivljenom točkastom linijom na dijagramu su prikazane krivulje homogenizacije u tekuće stanje, a isprekidanom linijom proces homogenizacije u plinovito stanje. Krivulje 1 i 2 su kritične krivulje. Točke  $C_{\text{CO}_2}$  i  $T_{\text{CO}_2}$  predstavljaju kritičnu i trojnu točku ugljikovog

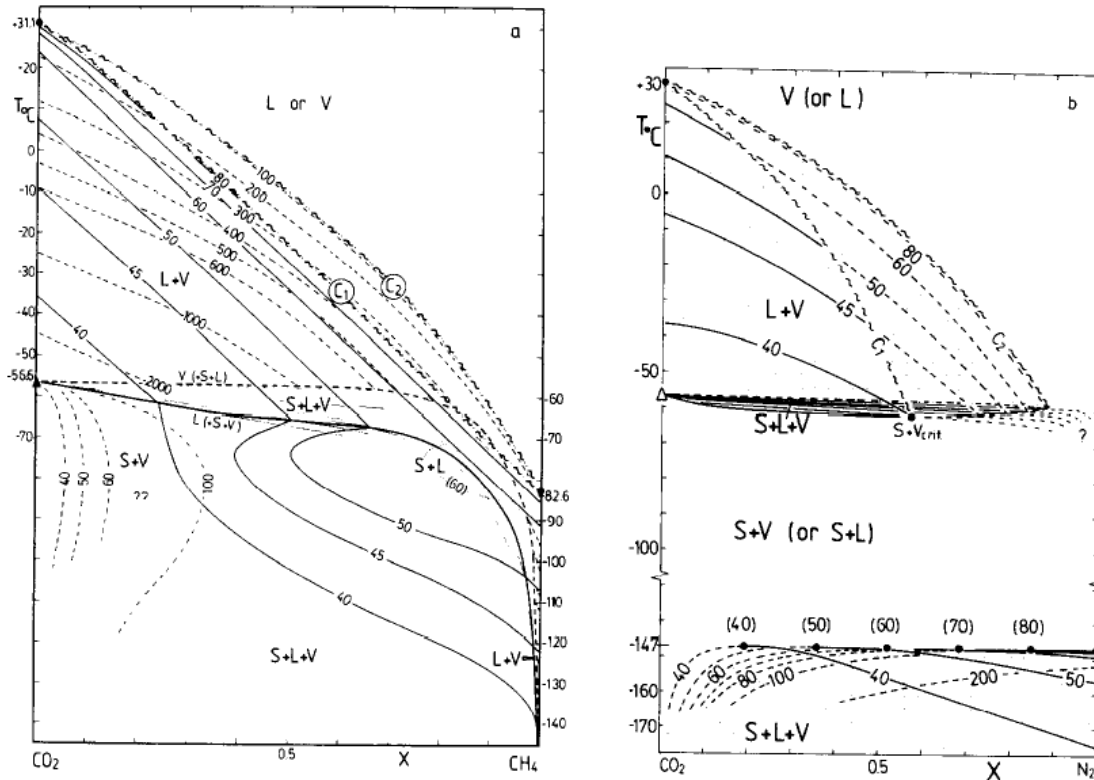
dioksida. Područje između homogenizacijskih krivulja 1 i 2 označava područje retrogradne kondenzacije, odnosno sniženjem tlaka dolazi do smanjenja kapljive faze.



Slika 4-6. TX fazni dijagrami sustava CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> (Burruss, 1981.)

(a) Izobarni pri tlaku 30 bar; (b) Izoorni molarnog volumena 50 cm<sup>3</sup>

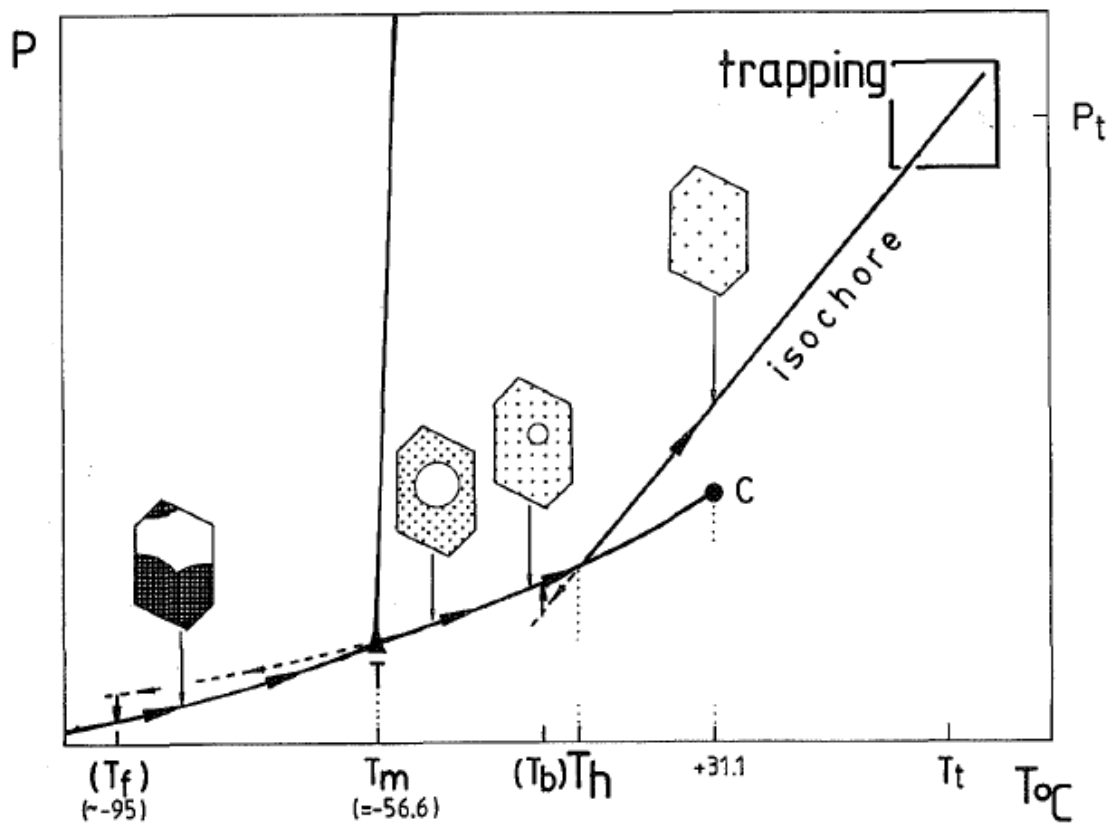
Sustavi CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> i CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> su u mnogočemu slični, oba sustava su karakterizirana nemješivosti čvrstih komponenata i potpunoj mješivosti tekućih i plinovitih komponenata. Jedna od najbitnijih razlika između dvaju sustava je u poziciji tekućih i kritičnih krivulja. Navedene krivulje se ne presijecaju u binarnom sustavu CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>, a u sustavu CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> se presijecaju. Krivulje homogenizacije za sustav CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> ne presijecaju krivulje tekuće faze što pokazuje na nemogućnost postojanja faznih kombinacija krutog i tekućeg, te krutog i plinovitog stanja. Drugim riječima, u sustavu CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> ugljikov dioksid ne koegzistira sa tekućim ili plinovitim fluidom u konačnom stanju procesa topljenja.



Slika 4-7. TX projekcije izohornih krivulja CO<sub>2</sub>–CH<sub>4</sub> (lijevo) i CO<sub>2</sub>–N<sub>2</sub> (desno) sustava (Van den Kerkhof, 1988.)

Tlak i temperatura zarobljavanja fluidnih inkluzija u kristalne strukture mogu biti izvedeni iz njihove temperature homogenizacije i sastava. Proces se odvija u tri koraka: proračun molarnog volumena pomoću jednadžbi stanja, proračun izohornih krivulja i uključivanje nezavisnih podataka temperatura. Uzorci stijena sadrže fluide čijom se analizom dobivaju podaci o uvjetima formiranja fluidne inkluzije. Pretpostavka je da bi fluidi iste generacije trebali biti zarobljeni u mineralu u istim uvjetima tlaka i temperature. Nakon određivanja molarnog volumena komponenata, potrebna je interpretacija geoloških uvjeta formiranja. Uvjeti tlaka i temperature se ekstrapoliraju od točke homogenizacije do uvjeta zarobljavanja fluida (eng. trapping) pomoću izohornih krivulja.





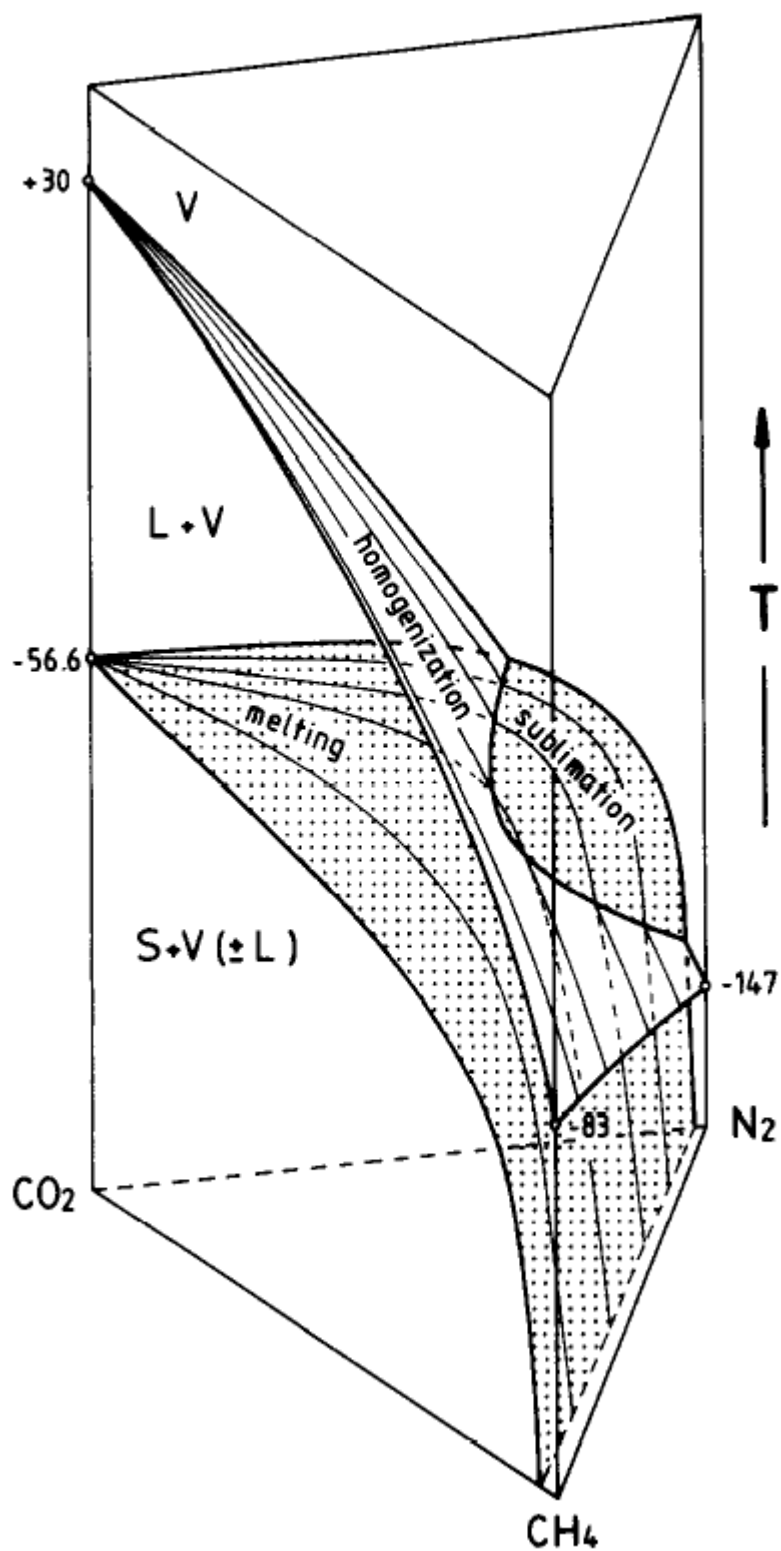
Slika 4-8. PT Dijagram faznih prijelaza od točke homogenizacije do uvjeta zarobljavanja  
(Van den Kerkhof, 1988.)

#### 4.4. Problemi proučavanja fluidnih inkluzija

Prilikom analize fluidnih inkluzija kreće se od pretpostavke da je volumen inkluzija konstantan. Promjene volumena prilikom hlađenja se zanemaruju. Moguća je pojava curenja fluida i minerala, što rezultira netočnim interpretacijama početnih uvjeta formiranja inkluzije, no takve pojave nisu uobičajene i vrlo lako se mogu detektirati odstupanjem temperature homogenizacije. Konačan zaključak o mogućem curenju fluida moguće je donijeti nakon mikrotermometrijskih analiza i određivanja histograma temperatura homogenizacije. Također fluidne inkluzije pokazuju veliki raspon odstupanja u gustoći komponenta unutar istog uzorka, što dovodi do pogrešnih rezultata analize.

#### 4.5. Model izohornog sustava CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>

Iako eksperimentalni podaci za fluidne inkluzije CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub> tercijarnog sustava ne postoje, te su mogući jedino polukvantitativni modeli ekstrapolacijom binarnih podsustava metodom Ramanove spektroskopije i mikrotermometrije (Van den Kerkhof, 1988.), pretpostavljen je model trodimenzionalnog izohornog dijagrama. Dijagram ima oblik trostrane prizme. Molni sastav fluida prikazan je po obodu baze prizme, a temperatura na bridu u vertikalnom smjeru. Molarni volumen je konstantan pri otprilike 100 cm<sup>3</sup>/mol. Na dijagramu su prikazane ravnina homogenizacije i topljenja. Područje sastava fluida u kojem ravnina homogenizacije prolazi ispod ravnine topljenja karakterizira proces sublimacije. Projekcije navedenih ravnina prikazuju izoterme.



Slika 4-9. Shema 3D TX dijagrama terciarnog sustava  $\text{CO}_2$ - $\text{CH}_4$ - $\text{N}_2$  (Van den Kerkhof, 1988.)

## 5. Zaključak

U posljednja tri desetljeća, istraživanja hidrata i fluidnih inkluzija su napredovala te su razvijeni - alati za razne analize, detektiranja prisustva određenih fluida u formacijama te njihovog sastava. Napredak tehnologije omogućio je znanstvenicima kvalitetnije i lakše proučavanje kompleksnih sustava fluida. Ramanova spektroskopija je najzaslužnija taj napredak. Rastućom potrebom za zaštitu okoliša i usporavanjem globalnog zatopljenja, skladištenje ugljikovog dioksida u iscrpljena naftna i plinska ležišta u obliku plinskih hidrata se smatra jednom od perspektivnih opcija. Također, plinski hidrati predstavljaju budući izvor energije i smatra se da bi mogli biti dostatni za opskrbljivanje potrebe globalne energije slijedećih tisuću godina zbog velikih količina zarobljenog metana. Prednosti ovih, relativno novih, ali i kompleksnih istraživanja, mogu biti iznimno velike u budućnosti opskrbe energijom. Međutim, postoje problemi i nedostaci tehnologije te ekonomska perspektiva energetskih sektora u praktičnoj primjeni navedenih metoda. Iako su analize tercijarnih sustava fluida te stvaranje fluidnih inkluzija i hidrata još nepotpune i u neku ruku nejasne, otkriće istih potiče napredak znanosti i otkriće novih tehnologija i metoda proučavanja sustava fluida.

## 6. Popis literature

1. AHMAD, S., LI, Y., LI, X., XIA, W., CHEN, Z., 2019. Original Research Article: Numerical analysis of CO<sub>2</sub> hydrate growth in a depleted natural gas hydrate formation with free water. *Greenhouse gases: Science and Technology*, str 1-21.
2. BURRUSS, R.C., 1981. Analysis of fluid inclusions: phase equilibria at constant volume. *Amer. J. Sci.* 281, str 1104-1126.
3. COOLEN, J.J.M.M.M., 1980. Chemical petrology of the Furua Granulite Complex, southern Tanzania. *GUA Papers of Geology series 1, 13*.
4. DARIMONT, A., 1986. Genèse des filons transverses du Paléozoïque beige. Inclusions fluides. *These Doct. Sciences*, Univ. Liege
5. DEMIRBAS, A., 2010. *Green energy and technology: Methane gas hydrate*. 1865-3537. New York: Springer.
6. STRMIĆ PALINKAŠ, S., 2010. Fluidne inkluzije - fluidi zarobljeni u mineralima. [http://gfz.hr/~sabistrmic/fl.inkl\\_predavanje.ppt](http://gfz.hr/~sabistrmic/fl.inkl_predavanje.ppt). (12.9.2020.).
7. SHAGAPOV, V.S., KHASANOV M.K., MUSAKAEV, N.G., 2008. Formation of a gas hydrate due to injection of a cold gas into a porous reservoir partly saturated by water. *J Appl Mech Tech Phys* 49, str 462-472.
8. VAN DEN KERKHOFF, A.M., 1990., Phase transitions and molar volumes of CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub> inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, March 1990., 111. 3-4, str 257-266.
9. VAN DEN KERKHOFF, A.M., 1989., Isochoric phase diagrams in the systems CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>: Application to fluid inclusions\*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 54, str 621-629.
10. VAN DEN KERKHOFF, A.M., 1988., The system CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub> in fluid inclusions: Theoretical modelling and geological applications, 90-6256-694-4. Amsterdam: Free University press.

## IZJAVA

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno na temelju znanja i vještina stečenih na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu, Sveučilišta u Zagrebu, služeći se navedenom literaturom.



---

Jakov Turk



KLASA: 602-04/20-01/184  
URBROJ: 251-70-12-20-2  
U Zagrebu, 21.09.2020.

**Jakov Turk, student**

## RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju Vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM: 602-04/20-01/184, UR.BR. 251-70-12-20-2 od 29.06.2020. godine priopćujemo temu završnog rada koja glasi:

### STVARANJE HIDRATA PRI PROTJECANJU PLINA S VISOKIM UDJELOM CO<sub>2</sub>

Za voditelja ovog završnog rada imenuje se u smislu Pravilnika o završnom ispitu dr. sc. Domagoj Vulin, izvanredni profesor Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

**Voditelj**

(potpis)

Izv. prof.dr. sc. Domagoj Vulin

(titula, ime i prezime)

**Predsjednik povjerenstva za završne i diplomске ispite**

(potpis)

Izv. prof. dr. sc. Vladislav Brkić

(titula, ime i prezime)

**Prodekan za nastavu i studente**

(potpis)

Izv. prof. dr. sc. Dalibor Kuhinek

(titula, ime i prezime)