

# Korelacije za topivost CO<sub>2</sub> i metana u ležišnoj vodi

---

**Marinović, Filip**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2021**

*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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:169:300978>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-23**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Preddiplomski studij naftnog rudarstva

**KORELACIJE ZA TOPIVOST CO<sub>2</sub> I METANA U LEŽIŠNOJ VODI**

Završni rad

Filip Marinović

N4317

Zagreb, 2021.

## KORELACIJE ZA TOPIVOST CO<sub>2</sub> I METANA U LEŽIŠNOJ VODI

FILIP MARINOVIĆ

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

### Sažetak

Topivost metana i CO<sub>2</sub> u ležišnoj vodi je utvrđeno korelacijama raznih autora za širok raspon temperatura, tlakova i saliniteta. Korelacijom količine otopljenog plina moguće je odrediti rezerve plina u nekom geotermalnom ležištu. U ovom radu opisane su korelacije za topivost metana i CO<sub>2</sub> raznih autora te je na kraju uspoređena poznata korelacija za vodene otopine niskog saliniteta s mjerenim podacima iz poznatih geotermalnih polja.

Ključne riječi: CO<sub>2</sub>, metan, geotermalna voda, topivost, ležišna voda, istraživanje, korelacija, otopljeni plin

Završni rad sadrži: 35 stranica, 24 slike, 3 tablice i 25 referenci

Završni rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta  
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

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

Ocjenjivači: dr. sc. Domagoj Vulin, redoviti profesor RGNF-a  
dr. sc. Vladislav Brkić, izvanredni profesor RGNF-a  
dr. sc. Borivoje Pašić, izvanredni profesor RGNF-a

Datum obrane: 21.09.2021., Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu

## SADRŽAJ

<b>POPIS SLIKA</b> .....	i
<b>POPIS TABLICA</b> .....	ii
<b>POPIS OZNAKA I MJERNIH JEDINICA</b> .....	iii
<b>1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2. TEORETSKA POZADINA</b> .....	<b>2</b>
2.1. Korelacije za topivost metana u slojnoj vodi .....	2
2.1.1. <i>Metoda Duana et al. (1992)</i> .....	2
2.1.2. <i>Topivost metana u slanoj vodi (McGee et al., 1981)</i> .....	10
2.2. Korelacije za topivost CO <sub>2</sub> u slojnoj vodi .....	22
2.2.1. <i>Korelacija Enick i Klara (2009)</i> .....	22
2.2.2. <i>Korelacija Carrol et al. (1991)</i> .....	23
<b>3. OPIS POSTUPKA ODREĐIVANJA KOLIČINE OTOPLJENOG PLINA</b> .....	<b>24</b>
3.1. Uzorkovanje plina i metode na terenu .....	25
<b>4. PRIMJER PRORAČUNA PROMJENE TOPIVOSTI S TLAKOM I TEMPERATUROM</b> .....	<b>30</b>
<b>5. ZAKLJUČAK</b> .....	<b>32</b>
<b>6. POPIS LITERATURE</b> .....	<b>33</b>

## POPIS SLIKA

<b>Slika 1-1.</b> Struktura metana.....	1
<b>Slika 1-2.</b> Struktura ugljikovog (IV) oksida .....	1
<b>Slika 2-1.</b> Vrijednost interakcijskih parametara kao funkcija temperature .....	7
<b>Slika 2-2.</b> Vrijednost interakcijskih parametara kao funkcija tlaka .....	7
<b>Slika 2-3.</b> Usporedba topivosti metana opisanim modelom i ostalih istraživača.....	9
<b>Slika 2-4.</b> Topivost metana različitih metoda u vodenim otopinama NaCl.....	9
<b>Slika 2-5.</b> Eksperimentalna aparatura za mjerenje topivosti CH <sub>4</sub> .....	11
<b>Slika 2-6.</b> pT dijagram kapljevine i plina kao funkcije temperature i tlaka.....	12
<b>Slika 2-7.</b> Topivost metana u čistoj vodi pri različitim tlakovima .....	15
<b>Slika 2-8.</b> Topivost metana za različite tlakove u otopini 5 % NaCl .....	18
<b>Slika 2-9.</b> Topivost metana za različite tlakove u otopini 10 % NaCl .....	19
<b>Slika 2-10.</b> Topivost metana pri različitim tlakovima u otopini 15 % NaCl .....	19
<b>Slika 2-11.</b> Topivost metana pri različitim tlakovima u otopinama 20 % NaCl.....	20
<b>Slika 2-12.</b> Prikaz Topivosti metana pri tlaku od 68.9 MPa za različite težinske udjele .....	21
<b>Slika 2-13.</b> Prikaz Topivosti metana pri tlaku od 68.9 MPa za različite težinske udjele NaCl .....	21
<b>Slika 2-14.</b> Topivost CO <sub>2</sub> u vodi pri malim tlakovima pri temperaturama od 0 do 80 °C .....	23
<b>Slika 3-1.</b> Panonski bazen i zona povećanog geotermalnog gradijenta u Panonskom bazenu ..	24
<b>Slika 3-2.</b> Topivost metana kao funkcija temperature pri 101,325 kPa i 3,8 kPa.....	25
<b>Slika 3-3.</b> Uređaj za otplinjavanje .....	26
<b>Slika 3-4.</b> Shematski prikaz sustava otplinjavanja gdje se metan može koristiti kao gorivo ...	27
<b>Slika 3-5.</b> količina metana u geotermalnim vodama u odnosu na temperaturu .....	28
<b>Slika 3-6.</b> količina metana u geotermalnim vodama u odnosu na dubinu .....	28
<b>Slika 3-7.</b> Količina ukupnog plina u geotermalnim vodama u odnosu na dubinu .....	29
<b>Slika 4-1.</b> Odnos mjerenih i koreliranih podataka.....	31

## **POPIS TABLICA**

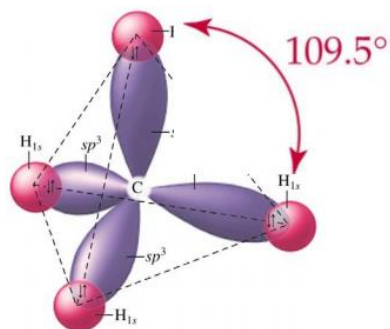
<b>Tablica 2-1.</b> Interakcijski parametri .....	6
<b>Tablica 2-2.</b> Prikaz podataka za testiranje CH <sub>4</sub> .....	12
<b>Tablica 4-1.</b> Usporedba mjerenih i koreliranih podataka .....	31

## POPIS OZNAKA I MJERNIH JEDINICA

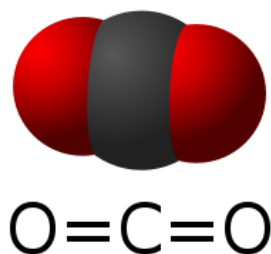
Oznaka	Mjerna jedinica	Opis oznake
T	°C	Temperatura
P	bar	Ukupan tlak
X	-	Sastav plinovite faze
m	mol/kg	Molalnost $CH_4$ ili soli u tekućoj fazi
$\Phi$	-	Koeficijent fugaciteta
$\gamma$	-	Koeficijent aktivnosti
R	$bar \times l / (mol \times K)$	Opća plinska konstanta
$\mu$	-	Kemijski potencijal
$\lambda_{CH_4-ion}$	-	Interakcijski parametar
$\zeta_{CH_4-kation-anion}$	-	Interakcijski parametar
Par	-	Parametar
v	-	Plin
l	-	kapljevina
a	-	anion
c	-	kation
$\mu_{CH_4}^v$	-	Kem. potencijal $CH_4$ u plinovitoj fazi
$\mu_{CH_4}^l$	-	Kem. potencijal $CH_4$ u tekućoj fazi
$V_{CH_4}$	$m^3$	Volumen metana
$\sigma$	-	Devijacijski faktor
$w_{CO_2, b}$	-	Koncentracija $CO_2$ u slojnoj vodi
$w_{CO_2, w}$	-	Koncentracija $CO_2$ u vodi
p	bar	Tlak
$v$	$m^3/mol$	Molarni volumen
$\rho_{CH_4}$	$kg/m^3$	Gustoća metana
$A_s$	-	Setschenova konstanta
I	-	Ionska snaga otopine

## 1. UVOD

U naftnim rezervama, ležišna voda uvijek koegzistira s prirodnim plinom te se kreće od područja s visokim tlakom do područja nižih tlakova (Tang et al., 1992). Topljivost prirodnog plina ne može se zanemariti u slučajevima visokog tlaka i temperature. Tipičan primjer za topljenje prirodnog plina u ležišnoj vodi uključuje: čiste ugljikovodike u vodi, dušik ili ugljikov dioksid u vodi te plinsku smjesu u vodi. Razni faktori utječu na topivost prirodnog plina u ležišnoj vodi kao što su: temperatura, tlak, sastav plina te otopljene krute tvari (ukupne otopljene mineralne soli u jednom kilogramu ležišne vode). Topivosti metana (slika 1-1.) i ugljikovog (IV) oksida (slika 1-2.) se proučava jer su ti podaci vrlo važni za znanstvena i inženjerska istraživanja područja ležišnih voda koje sadrže te plinove. Otopljeni metan i  $CO_2$  često se nalaze u geotermalnim vodama visokih temperatura i tlakova kao i u skoro svim ležišnim vodama zbog čega je podatak o njihovoj topivosti od iznimne važnosti.



Slika 1-1. Struktura metana (<https://www.pmf.unizg.hr>, 2021)



Slika 1-2. Struktura ugljikovog (IV) oksida (<https://www.kmhem.net>, 2021)



## 2. TEORETSKA POZADINA

### 2.1. Korelacije za topivost metana u slojnoj vodi

Korelacije za topivost metana u vodenim otopinama utvrđene su za širok raspon temperatura, tlaka i saliniteta. Razumijevanje topivosti metana u ležišnoj vodi je potrebno kao prvi korak za procjenu utisnutih i nadoknadivih količina metana u ležištu s geotermalnim pritiskom. Duan et al. (1992) su napravili model za topivost metana za temperature ležišta od 0 do 250 °C i tlakove od 0 do 1600 bara (ili malo iznad). McGee et al. (1981) su eksperimentalno mjerili topivost metana u čistoj vodi te u vodenim otopinama 5%, 10%, 15% i 20% NaCl-a za različite temperature i tlakove.

#### 2.1.1. Metoda Duana et al. (1992)

Model topljivosti metana u ležišnoj vodi napravljen za temperature od 0 do 250 °C i tlaka od 0 do 1600 bara (ili malo iznad te vrijednosti). Model se bazira na Pitzerovom fenomenu za kapljevinsku fazu i vrlo točne jednadžbe stanja za plinovitu fazu. Predstavljeno je istraživanje koje pokriva veliko T-p-m područje. Kemijski potencijal metana u plinskoj fazi izračunat je pomoću jednadžbe stanja koju su objavili Duan et al. (1992), pod pretpostavkom idealnog miješanja H<sub>2</sub>O i CH<sub>4</sub> u plinskoj fazi. Zbog te pretpostavke pojavljuju se male greške. Kemijski potencijal metana u tekućoj fazi opisan je specifičnim modelom interakcije koji je uspostavljen iz podataka o topljivosti. Kako bi se riješilo pitanje grešaka, dostupni podaci se pregledavaju. Otkriveno je da je većina glavnih podataka dosljedna. Parametri su procijenjeni i uspoređeni s eksperimentalnim podacima. Usporedba s podacima pokazuje da model može predvidjeti topivost metana jake ionske vrijednosti od 0 °C do 250°C i tlaka od 0 do 1600 bara unutar eksperimentalne nesigurnosti. Topivost metana u vodenim otopinama određuje se ravnotežom kemijskog potencijala tekuće faze i kemijskog potencijala plinske faze. Može se napisati u obliku fugaciteta u plinskoj fazi i aktivnosti u tekućoj fazi:

Plinska faza:

$$\mu_{CH_4}^v(T, P, x) = \mu_{CH_4}^{v(0)} - T + RT \ln f_{CH_4}(T, P, x) = \mu_{CH_4}^{v(0)}(T) + RT \ln x_{CH_4} P + RT \ln \phi_{CH_4}(T, P, x) \quad (2-1)$$

Gdje su:

$\mu_{CH_4}^v(T, P, x)$  – kemijski potencijal CH<sub>4</sub> u plinovitoj fazi, -

$\mu_{CH_4}^{v(0)}$  – kemijski potencijal CH<sub>4</sub> u plinovitoj fazi za početne uvjete, -

T – temperatura, K

R – opća plinska konstanta, 0.083 14467 bar\*l/(mol\*K)

$x_{CH_4}$  - sastav plinovite faze, -

$\phi_{CH_4}$  - koeficijent fugaciteta, -

Tekuća faza:

$$\mu_{CH_4}^l(T, P, m) = \left( \mu_{CH_4}^{l(0)}(T, P) \right) + RT \ln a_{CH_4}(T, P, m) = \mu_{CH_4}^{l(0)}(T, P) + RT \ln m_{CH_4} + RT \ln \gamma_{CH_4}(T, P, m) \quad (2-2)$$

Gdje su:

$\mu_{CH_4}^l(T, P, m)$  – kemijski potencijal tekuće faze, -

$\mu_{CH_4}^{l(0)}(T, P)$  – kemijski potencijal tekuće faze pri početnim uvjetima, -

$a_{CH_4}$  – anion CH<sub>4</sub>, -

$m_{CH_4}$  – molalnost CH<sub>4</sub>, mol/kg

$\gamma_{CH_4}$  – koeficijent aktivnosti, -

U ravnoteži, dobije se:

$$\ln \frac{x_{CH_4} P}{m_{CH_4}} = \frac{\mu_{CH_4}^{l(0)} - \mu_{CH_4}^{v(0)}(T)}{RT} - \ln \phi_{CH_4}(T, P, x) + \ln \gamma_{CH_4}(T, P, m) \quad (2-3)$$

Standardni kemijski potencijal  $CH_4$  u tekućoj fazi je kemijski potencijal u hipotetski idealnoj otopini jedinične molalnosti (Denbigh, 1971). Standardni kemijski potencijal plinske faze je kemijski potencijal kada je fugacitet jednak tlaku od jednog bara. U nastavku je kemijski potencijal plinske faze postavljen na nulu jer je topivost jedino funkcija razlike između kemijskih potencijala tekuće i plinske faze metana. Prema jednadžbi stanja (Duan et al., 1992), koeficijent fugaciteta metana u plinskoj fazi mješavine  $CH_4$  i  $H_2O$  razlikuje se vrlo malo od onog u čistim  $CH_4$  za temperature ispod  $250\text{ }^\circ\text{C}$  (zbog relativno male koncentracije vode). Stoga se  $\ln \phi_{CH_4}$  (koeficijent fugaciteta metana) može izračunati pomoću jednadžbe stanja za čisti  $CH_4$  ili se može uzeti iz tablice (Duan et al., 1992) Pretpostavlja se da tlak vodene pare nije pod utjecajem prisustva natrijevog klorida i metana. Sastav metana u plinskoj fazi može se izračunati:

$$X_{CH_4} = \frac{P - P_{H_2O}}{P} \quad (2-4)$$

Gdje je:

$X_{CH_4}$  - sastav metana u plinskoj fazi

$P$  – ukupan tlak, bar

$P_{H_2O}$  – tlak vode, bar

Tlak vode može se izračunati jednadžbom stanja ili iz tablica (Duan et al., 1992). Ova pretpostavka može dovesti do grešaka (do 5%) za  $\mu_i^{l(0)}/RT$  i  $\ln\mu_{CH_4}$ . Međutim te se greške poništavaju u parametrizaciji, a efekt na učinak računanja topivosti metana polako nestaje.  $\ln\gamma_{CH_4}$  je izveden od širenja viška Gibbsove energije (Pitzer, 1973).

$$\ln\gamma_{CH_4} = \sum_c 2\lambda_{CH_4-c}m_c + \sum_a 2\lambda_{CH_4-a}m_a + \sum_c \sum_a \zeta_{CH_4-a-c}m_cm_a \quad (2-5)$$

Gdje je:

$m_c$  – molalnost kationa, -

$m_a$  – molalnost aniona, -

$\zeta_{CH_4-a-c}$  – interakcijski parametar, -

$\lambda_{CH_4-c-a}$  – interakcijski parametar, -

Koristeći jednadžbu (2-5) u jednadžbi (2-3) dobije se:

$$\ln \frac{x_{CH_4}P}{m_{CH_4}} = \frac{\mu_{CH_4}^{l(0)}}{RT} - \ln \phi_{CH_4} + \sum_c 2\lambda_{CH_4-c}m_c + \sum_a 2\lambda_{CH_4-a}m_a + \sum_c \sum_a \zeta_{CH_4-c-a}m_cm_a \quad (2-6)$$

U gornjoj jednadžbi,  $\lambda$  i  $\zeta$  i standardni kemijski potencijal  $\mu_{CH_4}^{l(0)}/RT$  ovise o tlaku i temperaturi. Sljedeći jednadžbu (Pitzer et al., 1984), odabiremo sljedeću jednadžbu za parametre:

$$par(T, P) = c_1 + c_2T + \frac{c_3}{T} + c_4T^2 + \frac{c_5}{680-T} + c_6P + c_7P \ln T + \frac{c_8P}{T} + \frac{c_9P}{680-T} + \frac{c_{10}P^2}{T} \quad (2-7)$$

Gdje su:

$c_{1-10}$  – interakcijski parametri, -

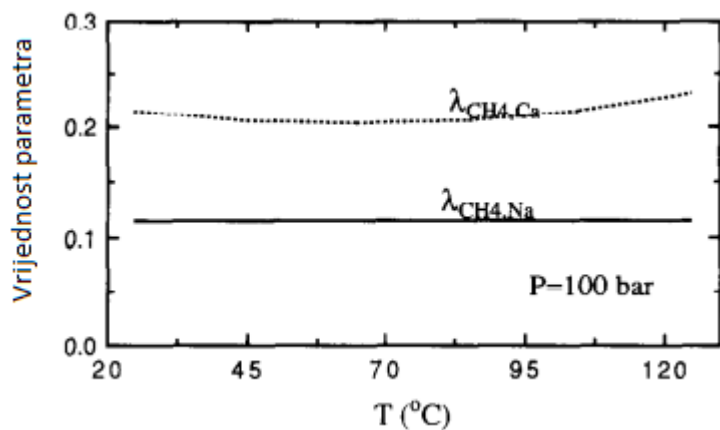
Jednadžbe (2-6) i (2-7) tvore osnovu naše parametrizacije.

**Tablica 2-1.** Interakcijski parametri (Duan et al., 1992)

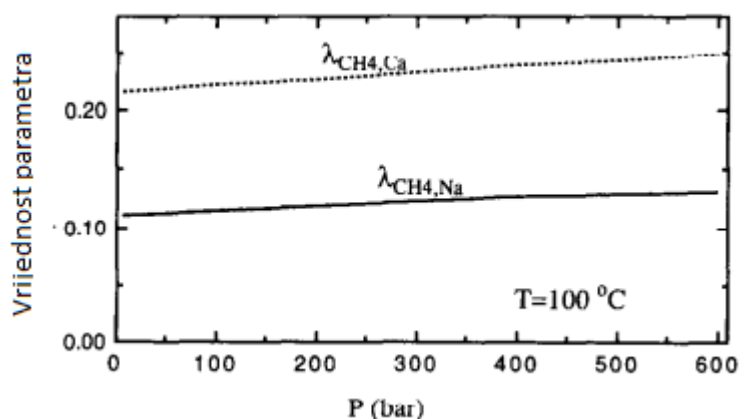
T-P koeficijent	$\frac{\mu_{CH_4}^{l(0)}}{RT}$	$\lambda_{CH_4,Na}$	$\lambda_{CH_4,Ca}$	$\zeta_{CH_4,Na,Cl}$
$c_1$	$4,30210345 \cdot 10^1$	$9,92230792 \cdot 10^{-2}$	-5,64278808	$1 - 6,23943799 \cdot 10^{-3}$
$c_2$	$-6,83277221 \cdot 10^{-2}$	$2,5790681 \cdot 10^{-5}$	$8,51392725 \cdot 10^{-3}$	
$c_3$	$-5,68718730 \cdot 10^3$		$1,0005775 \cdot 10^3$	
$c_4$	$3,56636281 \cdot 10^{-5}$			
$c_5$	$-5,79133791 \cdot 10^1$			
$c_6$	$6,11616662 \cdot 10^{-3}$			
$c_7$	$-7,85528103 \cdot 10^{-4}$			
$c_8$	$-9,42540759 \cdot 10^{-2}$	$1,8345140 \cdot 10^{-2}$		
$c_9$	$1,9213204 \cdot 10^{-2}$			
$c_{10}$	$-9,1718689 \cdot 10^{-6}$	$-8,07196716 \cdot 10^{-6}$		

Topivost metana je mjerena za veliki raspon temperatura, tlaka i koncentracije NaCl-a. Istraživanje dostupnih mjerenja je pokazalo kako je većina podataka za mjerenje metana dosljedna (Duan et al., 1972). Kako bi izračunali topivost metana za određenu temperaturu, tlak i udio soli, moraju se definirati parametri  $\zeta$  i  $\lambda$  za svaki kation i anion tekućine kao i standardni kemijski potencijal  $\mu_{CH_4}^l$  (jednadžba 2-6). Mjerenja se mogu odrediti samo u neutralnim otopinama, zbog čega se jedan parametar mora odrediti proizvoljno (Harvie i Weare, 1984). Parametar  $\lambda_{CH_4,Cl}$  se postavlja na vrijednost 0 dok se ostali parametri namještaju za tu vrijednost. Parametar  $\mu_{CH_4}^{l(0)}/RT$  se prvi izračunava koristeći topivost metana u čistoj vodi.  $\lambda_{CH_4,Na}$  i  $\zeta_{CH_4,Na,Cl}$  se zatim istodobno procjenjuju pomoću najmanjih kvadrata podataka topljivosti prijašnjih istraživača (Winkler, 1901, Michels et al., 1936, Duffy et al., 1961, Cramer, 1984) sa

standardnom devijacijom  $\sigma = 0.067$ . Parametar  $\lambda_{CH_4, Ca}$  se odredio iz podataka topivosti metana (Blanco i Smith, 1978.) u vodenim otopinama  $CaCl_2$  i ispravan je za vrijednosti temperature od 25 do 125 °C te tlaka od 100 do 600 bara.



**Slika 2-1.** Vrijednost interakcijskih parametara kao funkcija temperature (Duan et al., 1992)



**Slika 2-2.** Vrijednost interakcijskih parametara kao funkcija tlaka (Duan et al., 1992)

Vrijednosti  $\lambda$  kao funkcije temperature i tlaka su izrazito male (slike 2-1. i 2-2.). Koeficijenti koji ovise o temperaturi i tlaku se nalaze u tablici (2-1.). Treći parametar  $\zeta_{CH_4, Ca, Cl}$  je jedino potreban pri visokim koncentracijama NaCl i ne može se izračunati preko podataka Blanco i Smith (1982). Supstitucijom parametara u jednadžbi (2-6), topivost metana se može izračunati

za čiste vodene otopine, otopine NaCl i otopine NaCl-CaCl<sub>2</sub>. Parcijalni volumen metana u vodenim otopinama računa se iz jednadžbe (2-2):

$$\frac{V_{CH_4}}{RT} = \left( \frac{\partial \mu^0(l)}{\partial P} \right)_{T,m} + \left( \frac{\partial \ln \gamma_{CH_4}}{\partial P} \right)_{T,m} = \left( \frac{\partial \mu^0(l)}{\partial P} \right)_{T,m} + \sum 2m_c \left( \frac{\partial \ln \gamma_{CH_4-c}}{\partial P} \right)_{T,m} \quad (2-8)$$

Gdje je:

$V_{CH_4}$  – parcijalni volumen metana, m<sup>3</sup>

Derivacijom gornje jednadžbe (2-8) uzimajući rješenje jednadžbe (2-7) obzirom na P sa stalnim T dobiva se:

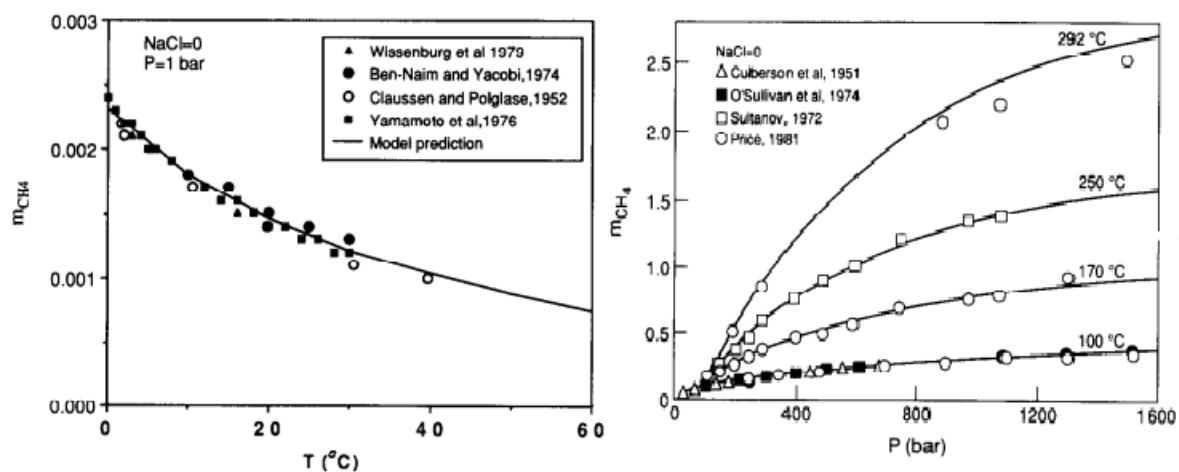
$$\left( \frac{\partial Par(T,P)}{\partial P} \right)_{T,m} = a_6 + a_7 \ln T + \frac{a_8}{T} + \frac{a_9}{680-T} + \frac{2a_{10}P}{T} \quad (2-9)$$

Gdje su:

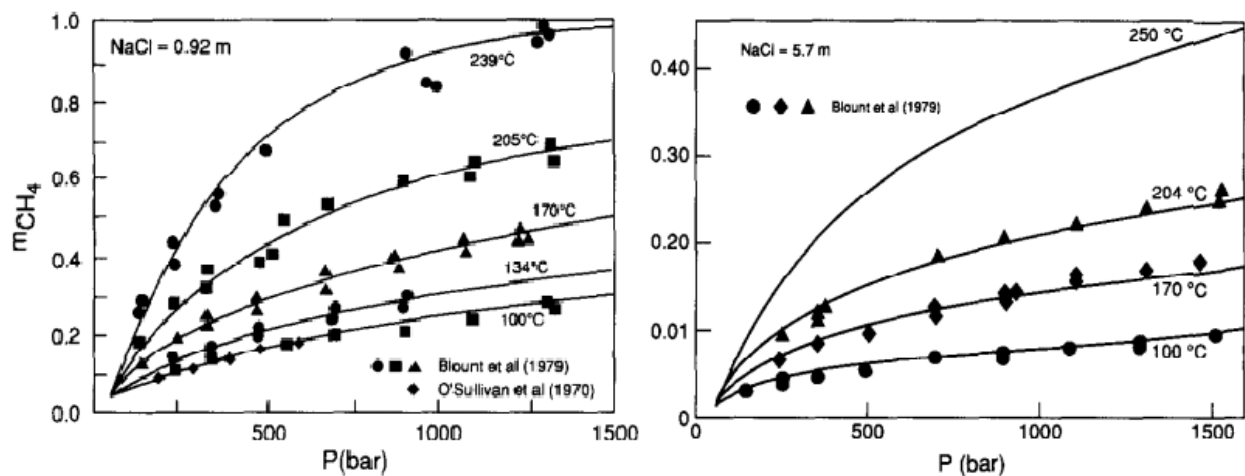
$a_{6-10}$  – interakcijski parametri, -

Prednost pristupa specifične interakcije je da model, iako procijenjen iz binarnih podataka, se može koristiti za više kompleksnih sustava. Prirodne vode često sadrže puno više komponenata (NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, sulfatne i karbonatne soli), ali NaCl je najčešće glavna komponenta. Zbog limitiranih podataka, model se može koristiti samo za CH<sub>4</sub>-NaCl-H<sub>2</sub>O sustave. Za

određivanje kompleksnijih sustava uvode se dodatni elementi i spojevi pri višim tlakovima i temperaturama.



Slika 2-3. Usporedba topivosti metana opisanim modelom i ostalih istraživača (Duan et al., 1992)



Slika 2-4. Topivost metana različitih metoda u vodenim otopinama NaCl (Duan et al., 1992)

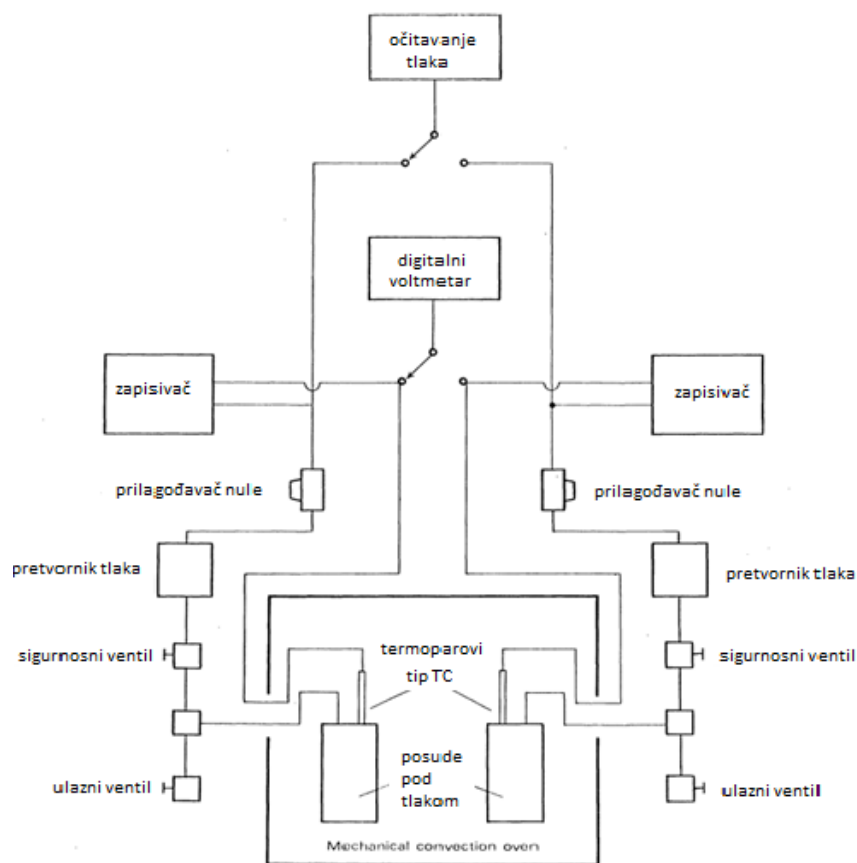


### *2.1.2. Topivost metana u slanoj vodi (McGee et al., 1981)*

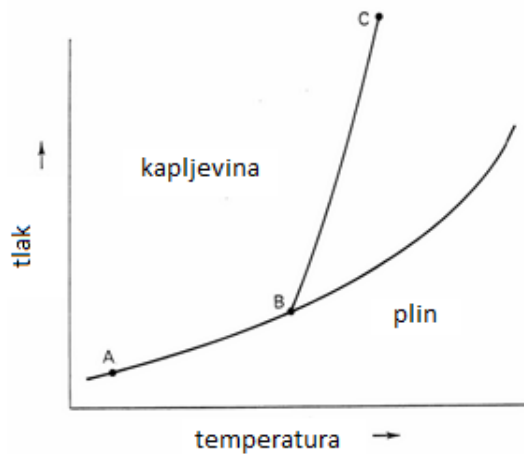
Metoda napravljena zbog računanja kemijskih svojstava metana u jako slanim ležišnim vodama koje se nalaze u uvjetima visoke temperature i tlaka. Kemijska svojstva metana u ovim uvjetima su od velike važnosti jer određuju energetske sastav otopljenog plina u takvim ležištima. Postojeći podatci o topivosti metana u takvim uvjetima su ograničeni i pokrivaju prilično uske rasponne temperature, tlaka i saliniteta. Ovo istraživanje je napravljeno kako bi se skupilo dovoljno eksperimentalnih podataka za dobivanje jednadžbi koje će precizno izračunati topivost metana u čistoj vodi i ležišnoj vodi sa sadržajem NaCl-a koji čini 25% njene težine pri temperaturama koje dostižu i 350 °C i tlakovima do 1379 bara.

Eksperimentalna aparatura (slika 2-5.) se sastoji od dvije posude obložene zlatom pod tlakom i poznatog volumena. Svaka je opremljena titanijskim klipom i kapilarnom koja je spojena na sklop ventila. Sklop ventila se sastoji od dva minijturna ventila od nehrđajućeg čelika i pretvarača tlaka modela Setra 204. Temperatura svake posude se mjeri termoparovima tipa T i digitalnim voltmetrom. Tlak je prikazan digitalnim pokazivačem Setra Model 300A. Osim toga, i tlak i temperatura su se konstantno pratili na trakastom zapisivaču. Za svako mjerenje, posude pod tlakom su stavljene u mehaničke konvencijske peći i evakuirane preko noći na 1.33 Pa. Boca napunjena metanom (99,99 %) volumena 0,15 litara od nehrđajućeg čelika se važe i spaja na ulazni ventil. Plin se zatim pušta u posudu dok ne dosegne 3.7 bara. Boca se tada vadi i mjeri se koliko je metana dodano pomoću težinske razlike. Otopina ležišne vode je pripremljena od izvagane težine natrijevog klorida i deionizirane vode koja je otplinjena kuhanjem u vakuumu 3-4 sata i naglo ohlađena. Otopina natrijevog klorida prenesena je u graduirani cilindar te izvagana. Volumen potrebne otopine izračunat je od volumena potrebnog za punjenje posude pri 300 °C i 689 bara koristeći tablice gustoće (Potter i Brown, 1977). Ovaj volumen je prenesen u tlačne posude pomoću vijčanih pumpi. Graduirani cilindar se ponovno važe, a težina dodane otopine je određena razlikom prazne posude i posude s otopinom. Zatim se pali pećnica i povećava se temperatura u koracima pri čemu se nastale tlakove bilježi za svaki korak povećanja temperature. Temperatura se povećava sve dok volumen otopine ne zauzme posudu u potpunosti. Rezultat se vidi na liniji AB (slika 2-6.). Temperatura se dalje povećava u malim koracima kako bi se utvrdila p-T krivulja za tekućinu konstantnog volumena sve dok tlak ne do granice tlaka opreme. Krivulja BC prikazuje to povećanje tlaka. Za provjeru se temperatura se smanjuje u malim intervalima, bilježeći svaki tlak za određeni interval sve dok se ponovno ne

dosegne sobna temperatura. Krivulje AB i BC prikazuju dvofazne (kapljevina i plin) i jednofazne (kapljevina) uvjete. Pomoću metode prilagođavanja krivulja na eksperimentalnim podacima, funkcije ( $dp/dt_{x,v}$ ) mogu se derivirati za svaku krivulju. Te funkcije se koriste za računanje temperature i tlaka presjeka ovih krivulja. Ovi rezultati, zajedno sa stalnim vrijednostima volumena i sastava se koriste za računanje topivosti metana.



**Slika 2-5.** Eksperimentalna aparatura za mjerenje topivosti CH<sub>4</sub> (McGee et al., 1981)



**Slika 2-6.** pT dijagram kapljevine i plina kao funkcije temperature i tlaka (McGee et al., 1981)

**Tablica 2-2.** Prikaz podataka za testiranje CH<sub>4</sub> (McGee et al., 1981)

Broj testiranja	Težinski udio % NaCl	Temperatura (°C) <sup>a</sup>	Tlak (MPa) <sup>a</sup>	Molalitet metana ( $\frac{mol}{kg}$ )	A <sub>s</sub> <sup>b</sup>
1	0	272,6	11,80	0,22648	-
2	0	266,6	10,24	0,18621	-
3	0	267,9	10,60	0,18621	-
4	0	265,8	10,30	0,18621	-
5	0	192,6	12,36	0,14984	-
6	0	191,8	11,42	0,14984	-
7	0	191,6	11,35	0,14984	-
8	5,062	273,5	11,76	0,17281	0,1682
9	5,062	274,7	11,95	0,17281	0,1817
10	5,062	272,4	11,02	0,17281	0,1107
11	5,062	212,9	16,02	0,14748	0,1891
12	5,062	211,5	13,12	0,14748	0,0991
13	5,062	211,6	13,34	0,14748	0,0992
14	10,052	257,8	12,84	0,17672	0,1042
15	10,060	285,3	13,97	0,15832	0,1384

16	10,060	288,1	14,22	0,15832	0,1224
17	10,060	292,3	13,34	0,15832	0,1305
18	10,060	263,3	13,91	0,16906	0,1708
19	10,060	265,2	13,49	0,16906	0,1458
20	10,060	264,1	13,20	0,16906	0,1782
21	15,1163	285,9	15,52	0,16454	0,1279
22	15,1163	242,3	16,55	0,16137	0,1001
23	15,1163	248,1	15,37	0,16137	0,0958
24	15,1163	248,3	15,24	0,16137	0,0945
25	20,0000	283,7	16,38	0,14843	0,1094
26	20,0000	287,1	16,71	0,14843	0,1140
27	20,0000	285,6	16,70	0,14843	0,1134
28	20,0000	284,1	17,98	0,14843	0,1279
29	20,0000	283,7	17,70	0,14218	0,1254
30	20,0000	283,2	17,68	0,14218	0,1249

<sup>a</sup> – vrijednosti za temperature i tlakove koji definiraju presjek linija AB i BC na slici (2-6.)

<sup>b</sup>A<sub>s</sub> – izračunata vrijednost za Setschenowu konstantu za svako mjerenje

Topivost metana u čistoj vodi izmjerena je prije od strane različitih istražitelja (Culberson i McKetta, 1951; Huffy et al., 1961; O'Sullivan i Smith, 1970; Sultanov et al., 1972 te Price 1979). Podaci iz tih istraživanja i ovog istraživanja su korišteni na nekoliko načina kako bi se dobile najjednostavnije algebarske jednadžbe za prikaz podataka. U pokušanim korelacijama, ustanovilo se da su samo rasponi funkcije  $\log 0$  u odnosu na  $x_{CH_4}$  linearni za nekoliko izoterma tijekom cijelog područja tlaka.

$$\log 0 = \log x_{CH_4} - \log P_{CH_4} \quad (2-10)$$

Gdje  $x_{CH_4}$  predstavlja molalnu koncentraciju metana u vodi, a  $p_{CH_4}$  je iznos dobiven oduzimanjem tlaka pare čiste vode pri temperaturi totalnog tlaka. Logaritam 0 je zapisan u obliku:

$$\log 0 = \log x_{CH_4} - \log P_{CH_4} \quad (2-11)$$

Podaci iz ovog istraživanja i ostalih prije napomenutih istraživanja dobro se slažu. Korištenjem ovih podataka svaka je izoterma odgovarala funkciji.

$$\log 0 = a + bx_{CH_4} \quad (2-12)$$

Gdje su:

a – odsječak izoterme na ordinati, -

b- nagib izoterme, -

Odsječak (a) i nagib (b) su izvedeni koristeći tehniku Haasa (1978). Ove dvije varijable su zatim postavljene u polinome u temperaturu (°C) recipročnoj odstupanju za svaku izotermu korištenu za prikaz podataka. Podaci Pricea (1979) nisu uključeni u proračun za a i b, jer kada su korišteni njegovi podaci, grafovi  $\log 0$  nisu davali linearne podatke u odnosu na molalnost metana. Sljedeće jednadžbe služe za računanje odsječka i nagiba prijašnje jednadžbe:

$$a = -4,3345 \times 10^2 t^{-2} + 35,7727 t^{-1} - 3,56262 + 2,19921 \times 10^{-5} t^2 - 2,68155 \times 10^{-8} t^3 \quad (2-13)$$

$$b = 40,3932 t^{-1} - 4,04655 + 2,85046 \times 10^{-2} t - 7,08934 \times 10^{-5} t^2 + 6,14288 \times 10^{-8} t^3 \quad (2-14)$$

Gdje je t temperatura u °C.

Procijenjeni parcijalni tlak metana u sustavu je razlika između ukupnog tlaka i parcijalnog tlaka vode pri određenoj temperaturi.

$$P_{CH_4} = P_{total} - P_{H_2O} \quad (2-15)$$

Gdje su:

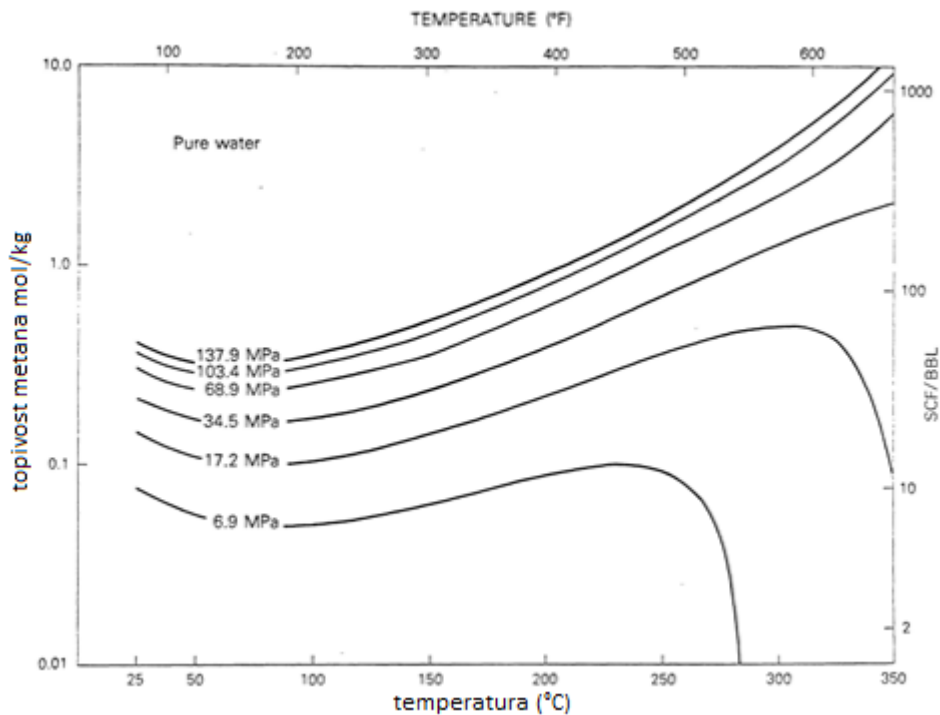
$P_{total}$  – ukupan tlak sustava, bar

$P_{H_2O}$  – tlak vode, bar

Kombiniranjem jednadžbi 2-11, 2-12, i 2-15 dobiva se izraz:

$$\log(P_{total} - P_{H_2O}) = -a - bx_{CH_4} + \log x_{CH_4} \quad (2-16)$$

Parcijalne tlakove vode možemo koristiti iz podataka Haasa (1976). Kada ove vrijednosti za  $p_{H_2O}$  koristimo zajedno s ukupnim tlakom, topivost metana se može izračunati iz jednadžbe 2-14.



**Slika 2-7.** Topivost metana u čistoj vodi pri različitim tlakovima (McGee et al., 1981)

Na slici (2-7.) je prikazana topivost metana kao funkcija temperature. Krivulje na slici su u rasponu od 6.9 MPa do 137.9 MPa. Pad topivosti pri niskim tlakovima i visokim temperaturama je posljedica značajnog povećanja tlaka pare vode što rezultira smanjenjem parcijalnog tlaka metana.

Nekoliko istraživača u prošlosti je istaknulo kako se topivost ne polarnih plinova u elektrolitnim vodenim otopinama smanjuje povećanjem koncentracije elektrolita zbog isoljavanja. Odnos topivosti metana u čistoj vodi u odnosu na njegovu topivost u elektrolitnim otopinama može se kvantitativno izraziti pomoću Setschenowe jednadžbe:

$$\log Y_{CH_4} = \log X_{CH_4} - A_s I \quad (2-17)$$

Gdje je:

$Y_{CH_4}$  - molalna koncentracija  $CH_4$  u elektrolitnoj otopini, -

$X_{CH_4}$  - molalna koncentracija  $CH_4$  u čistoj vodi, -

$A_s$  - Setschenowa konstanta, -

$I$  - ionska snaga otopine, -

Iako će prava ionska snaga elektrolitnih otopina biti manja pri većim temperaturama zbog povećanja koncentracije NaCl-a, precizne procjene utjecaja temperature na ionsku snagu su izvan područja ovog proračuna. Zbog toga,  $I$  je proizvoljno postavljen na veličinu molarnosti NaCl-a. Kako bi se procijenila Setschenowa konstanta, koristi se jednadžba:

$$A_s = \frac{\log\left(\frac{x_{CH_4}}{y_{CH_4}}\right)}{I} \quad (2-18)$$

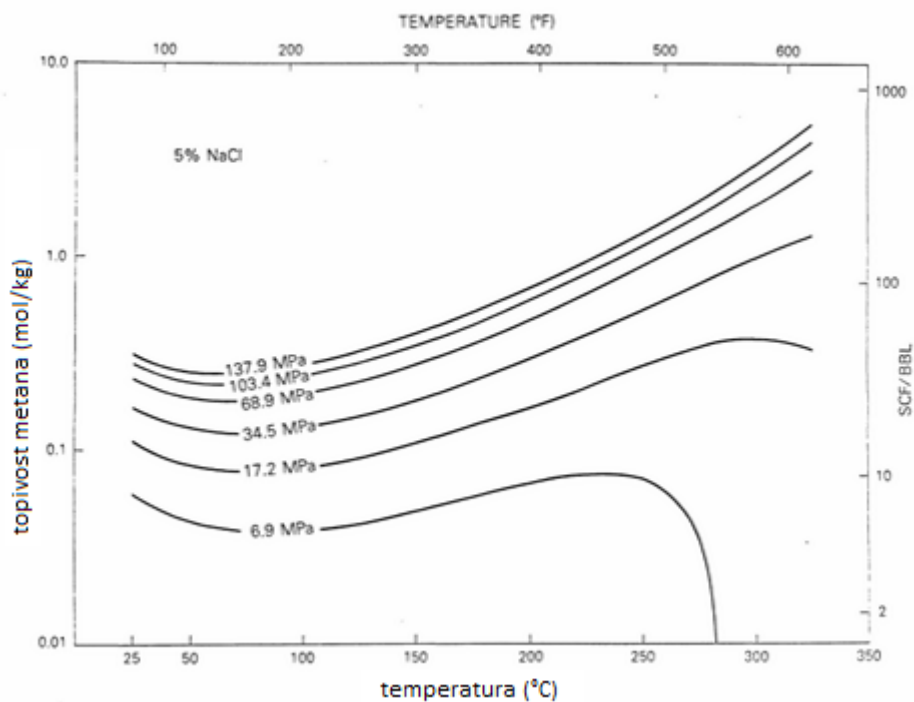
Dakle, za eksperimentalna mjerenja u vodenim otopinama natrijevog klorida, molalitet metana i molalitet NaCl-a su određeni početnim uvjetima. Temperatura i tlak na sjecištu (točka B na slici (2-6.) su određeni eksperimentom, vrijednost topivosti metana u čistoj vodi na ovom istom sjecištu temperature i tlaka se koristi za jednadžbu (2-16). Glavni izvor nesigurnosti za vrijednost  $A_s$  je određivanje vrijednosti tlaka za točku sjecišta B (slika 2-6.) na dvofaznoj

krivulji. Kako je krivulja BC (slika 2-6.) relativno strma, male promjene temperature uzrokuju velike promjene tlaka, pa je teško precizno odrediti tlak. Izračunata vrijednost za  $A_S$  je također osjetljiva na vrijednost koja se koristi za topivost metana u čistoj vodi u jednadžbi (2-18). Međutim, ta se vrijednost kako je prije objašnjeno bazira na ovom, kao i na nekim prethodnim istraživanjima tako da pogreška u vrijednosti  $x_{CH_4}$  bude beznačajna. Na kraju, Setschenowa konstanta se testira kao funkcija tlaka, temperature, molaliteta metana i težinskog postotka natrijevog klorida primjenom analize višestruke regresije i pokazano je da konstanta  $A_S$  ne može biti u korelaciji s promjenama bilo koje od ovih varijabli zbog složenog utjecaja faktora na među molekularne interakcije unutar otopine natrijevog klorida. Nakon što je  $A_S$  poznat, topivost metana u vodenim otopinama soli pri raznim temperaturama i tlakovima može se izračunati jednadžbom (2-18), kada nam je poznata samo topivost metana u čistoj vodi. Rutina koja se temelji na ovoj jednadžbi računanja topivosti metana u čistoj vodi ili slanoj vodi koje koristi programirani ručni kalkulator koji je prethodno opisan (Susak i McGee, 1980).

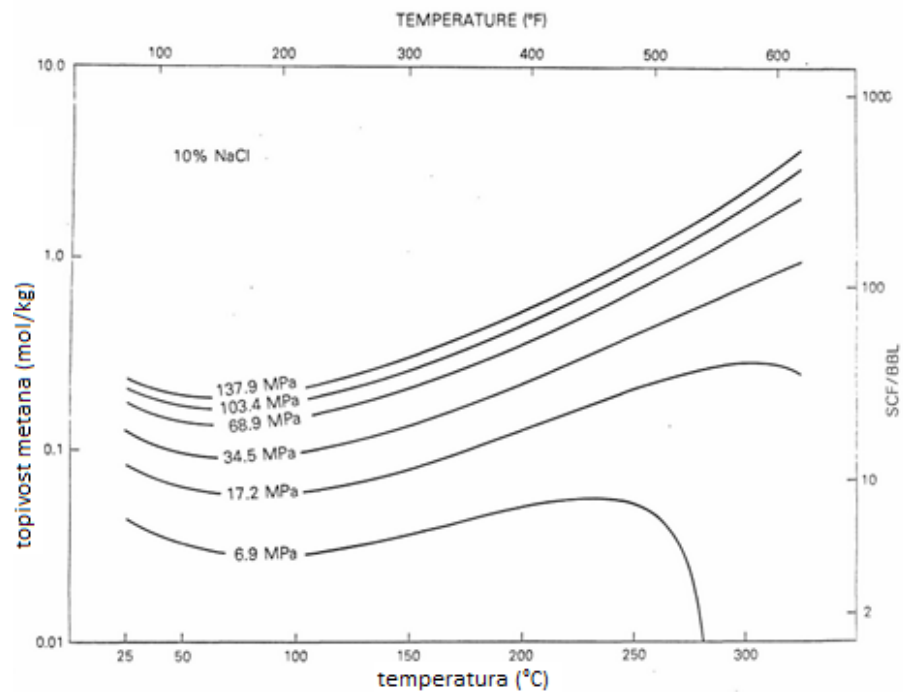
Ujednačene vrijednosti topivosti metana su prikazane na različite načine. Slike (2-8.) do (2-11.) prikazuju polulogaritamsku vrijednost topivosti metana kao funkciju temperature pri nekoliko stalnih vrijednosti saliniteta. Tlakovi od 6.9 MPa do 137.9 MPa su prikazani kao konture. Ovi rezultati pokazuju da povećanjem tlaka dolazi do povećanja topivosti metana. Povećanje temperature uzrokuje povećanje topivosti metana, osim pri niskim tlakovima. Pri niskim ukupnim tlakovima, tlak vodene pare se značajno povećava porastom temperature, što odgovara



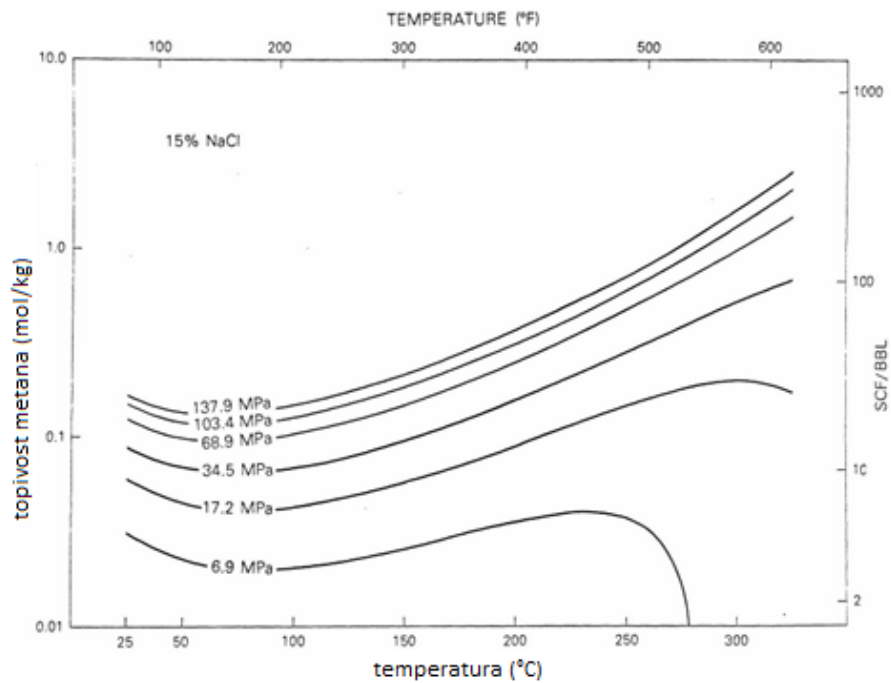
smanjenjem parcijalnog tlaka metana. Kako se tlak vodene pare približava ukupnom tlaku sustava, paralelno se topivost metana približava nuli.



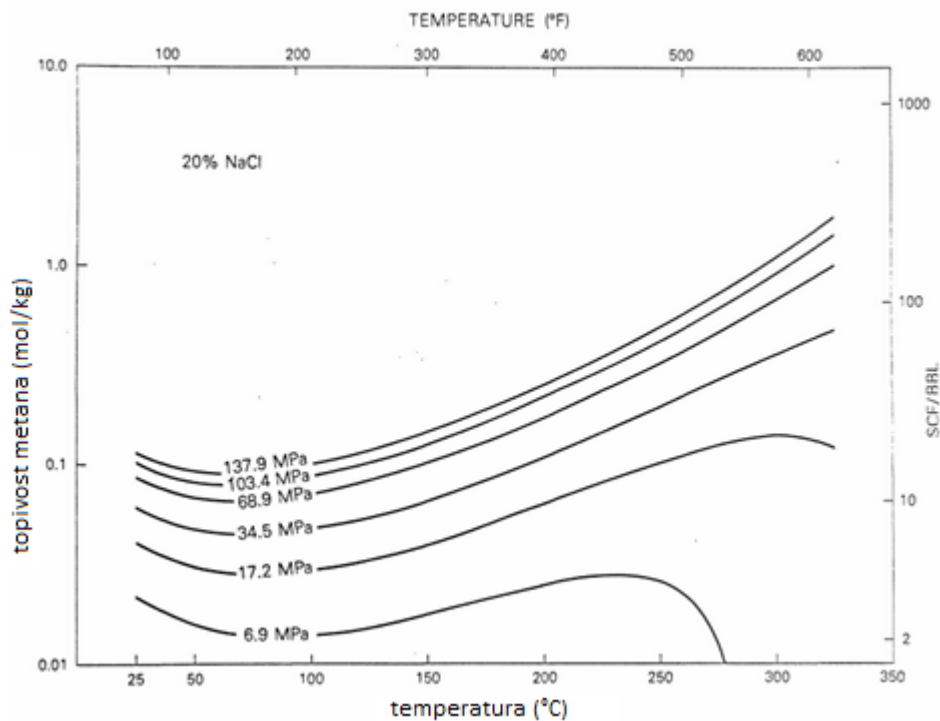
Slika 2-8. Topivost metana za različite tlakove u otopini 5% NaCl (McGee et al., 1981)



Slika 2-9. Topivost metana za različite tlakove u otopini 10% NaCl (McGee et al., 1981)

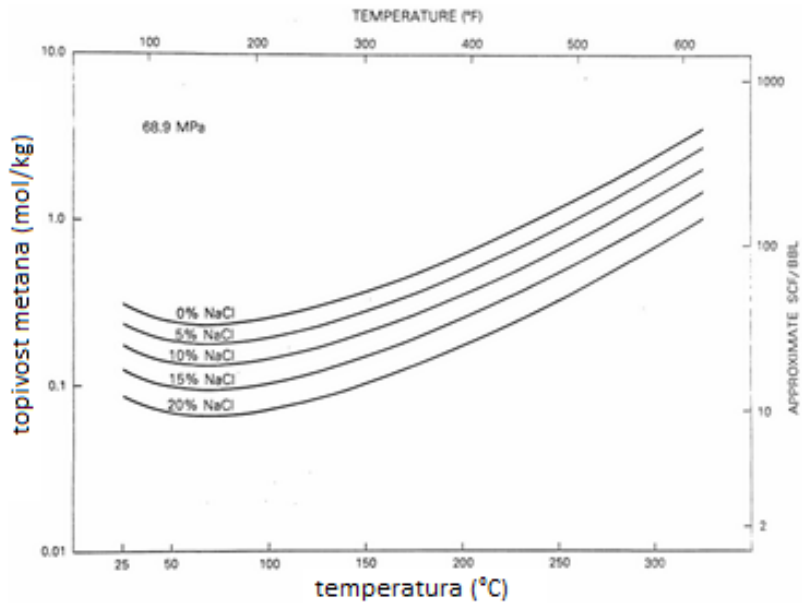


Slika 2-10. Topivost metana pri različitim tlakovima u otopini 15% NaCl (McGee et al., 1981)

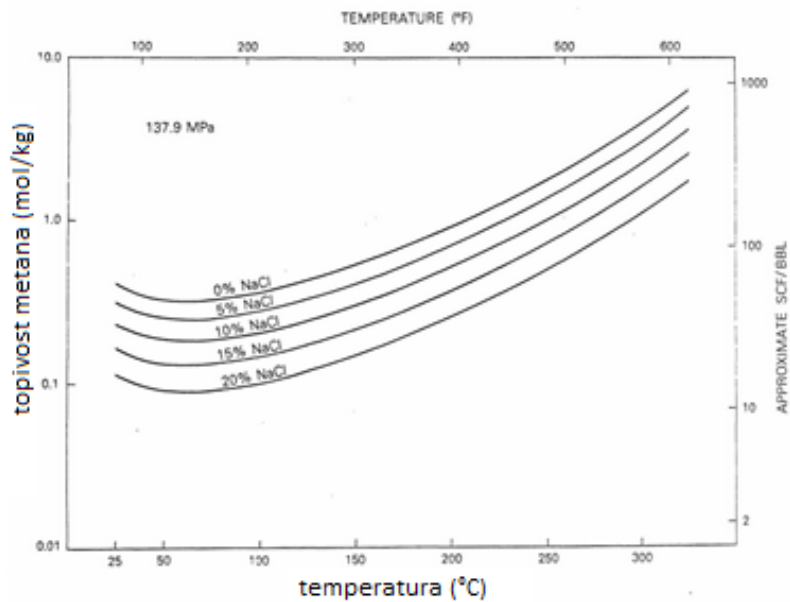


**Slika 2-11.** Topivost metana pri različitim tlakovima u otopinama 20% NaCl (McGee et al., 1981)

Slike (2-12.) i (2-13.) su polulogaritamski prikazi topivosti metana kao funkcije temperature pri tlakovima od 68.9 MPa i 137.9 MPa. Salinitet od 0% do 20% natrijevog klorida su prikazani kao konture. Oba grafa prikazuju efekt isoljavanja na topivosti metana. Kako koncentracija elektrolita natrijevog klorida raste, tako se topivost metana smanjuje.



**Slika 2-12.** Prikaz Topivosti metana pri tlaku od 68,9 MPa za različite težinske udjele NaCl (McGee et al., 1981)



**Slika 2-13.** Prikaz Topivosti metana pri tlaku od 137,9 MPa za različite težinske udjele NaCl (McGee et al., 1981)

## 2.2. Korelacije za topivost CO<sub>2</sub> u slojnoj vodi

Korelacije za CO<sub>2</sub> u slojnoj vodi su alternativa korištenju složenih opisa jednadžbom stanja. Kako CO<sub>2</sub> i slojna voda daju drugačije fazne dijagrame od onih za sustave fluida iz ležišta ugljikovodika, korištenje komercijalnih paketa za podešavanje i izradu jednadžbe stanja za pojedino geotermalno polje je teško, a zbog malog broja dostupnih mjerenih podataka u laboratoriju (jer se u slučaju slojne vode provodi manje opsežna laboratorijska studija) i često nepouzđano.

Topivost CO<sub>2</sub> u čistoj vodi (*w*) i vodenoj otopini NaCl (*b*, engl. *brine*) bila je mjerena u širokom rasponu tlakova, temperatura i koncentracija soli. Carroll i dr. (1991) istraživali su podatke o topivosti CO<sub>2</sub> u vodi pri niskim tlakovima. Diamond i Akinfiev (2003) dali su sažetak podataka o topljivosti CO<sub>2</sub> u vodi od – 1,5 do 100 ° C i od 0,1 do 100 MPa. Duan i Sun (2003) te Duan et al. (2006) također su revidirali raspoložive publicirane podatke o topivosti CO<sub>2</sub> u čistoj vodi i vodenoj otopini NaCl.

### 2.2.1. Korelacija Enick i Klara (2009)

Enick i Klara (2009) su koristili podatke iz preko 60 studija kako bi izradili korelaciju koja ovisi o ukupnoj količini otopljenih čestica (engl. *total dissolved solids, TDS*). Korelacija se temelji na pojednostavljenju podešene jednadžbe stanja koju su izradili na temelju podataka aktiviteta i Henry-evih konstanti, koje su također bile određene u spomenutim studijama, tj. publicirane su prethodno za slične sustave u literaturi. Smanjenje topivosti CO<sub>2</sub> se pojavilo zbog otopljenih čvrstih čestica u korelaciji s topivosti CO<sub>2</sub> u čistoj vodi.

Konačna korelacija glasi:

$$w_{CO_2, b} = w_{CO_2, w} \cdot (1 - 4,893414 \cdot 10^{-2} \cdot TDS + 0,1302838 \cdot 10^{-2} \cdot TDS^2 - 0,1871199 \cdot 10^{-4} \cdot TDS^3) \quad (2-19)$$

Gdje su:

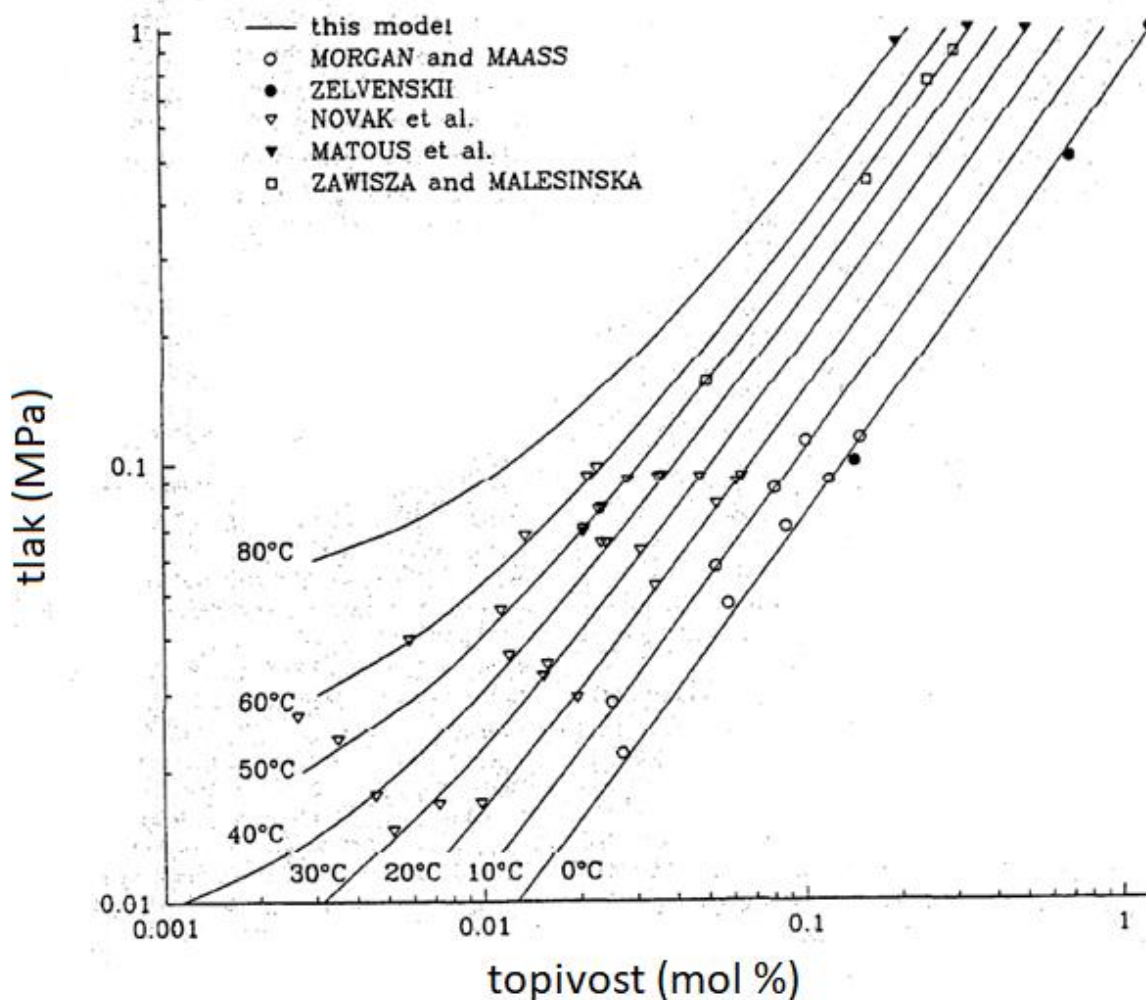
$w_{CO_2, b}$  – koncentracija CO<sub>2</sub> u slojnoj vodi (topivost u slojnoj vodi, težinski udio)

$w_{CO_2, w}$  – koncentracija CO<sub>2</sub> na površini (topivost u vodi na površini, težinski udio)

TDS – ukupno otopljene tvari (čvrste čestice, maseni udio, %)

### 2.2.2. Korelacija Carrol et al. (1991)

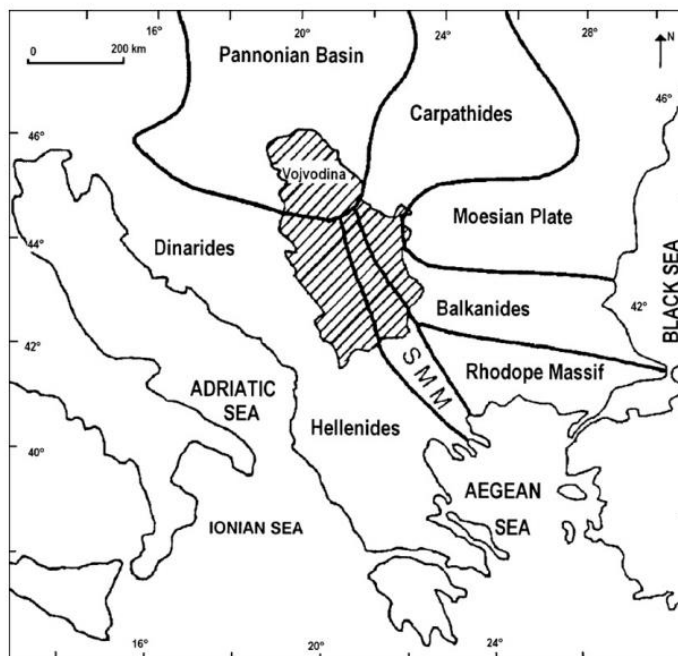
Carrol et al. (1991) koristili su publicirane podatke topivosti CO<sub>2</sub> u vodi do 80°C i 1 MPa. Njihov rad predstavlja jako citiranu referencu za dobivanje topivosti CO<sub>2</sub> pri uvjetima bližim atmosferskim ili za topivost CO<sub>2</sub> u toploj vodi koja se može koristiti eventualno za grijanje (slika 2-14.)



**Slika 2-14.** Topivost CO<sub>2</sub> u vodi pri malim tlakovima pri temperaturama od 0 do 80 °C (Carroll et al., 1991)

### 3. OPIS POSTUPKA ODREĐIVANJA KOLIČINE OTOPLJENOG PLINA

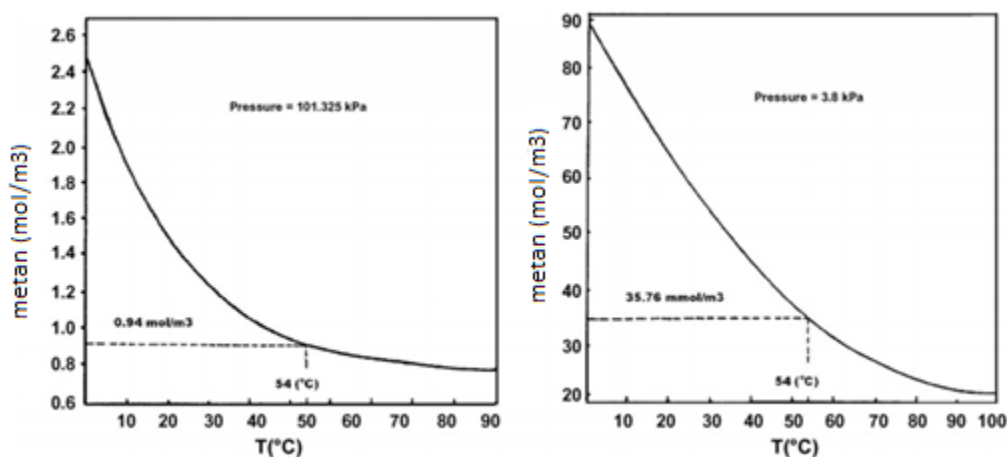
Zadnja dva desetljeća postoji povećan interes za geotermalnu energiju, što može donijeti značajne uštede konvencionalnih izvora energije. Panonski bazen bogat geotermalnim izvorima, a iz područja Panonskog bazena, postoje podatci o plinu otopljenom u vodi za geotermalne vode bogate metanom (Mrazovac, 2009). Geotermalne vode iz ovog područja mogu biti bogate plinovima, najviše metanom ili CO<sub>2</sub>. Izvori otopljenog i slobodnog metana u Panonskim geotermalnim vodama su biogeni, a pojava plina je usko povezana s geologijom, kemijskim sastavom i ostalim fizikalno-kemijskim parametrima ovih voda (Hildebrand i Lamoreaux, 1974; Brass et al., 1982; Milivojevic, 1993; Varsány et al., 2002). U spomenutom radu (Mrazovac, 2009) navodi se sigurnosni aspekt, tj. kako je kod proizvodnje geotermalne vode Vojvodini (slika 3-1.) nužno smanjiti količinu metana na sigurnu razinu jer on u doticaju sa zrakom stvara eksplozivnu smjesu, a taj postupak zahtijeva sustav za otplinjavanje geotermalne vode i praćenje količine metana.



**Slika 3-1.** Panonski bazen i zona povećanog geotermalnog gradijenta u Panonskom bazenu (Mrazovac i Basic, 2009)

### 3.1. Uzorkovanje plina i metode na terenu

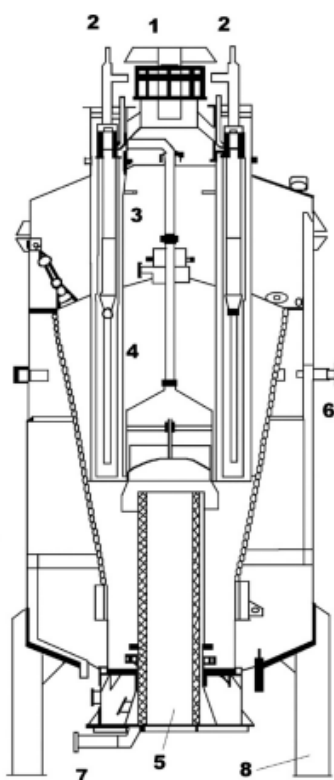
Za određivanje sadržaja i svojstava plinova sadržanih u Panonskim geotermalnim vodama koristi se prijenosni uređaj za odvajanje plina od geotermalnih voda (prijenosni separator) koji se sastoji od ulaza bušotinske vode, mjerači protoka plina i vode i izlaz za vodu. Također se koriste prijenosni uređaji za određivanje protoka vode i mjerni uređaj za određivanje protoka plina. Mjere se protoci vode i količina oslobođenog plina, a omjer oslobođenog plina i vode predstavlja sadržaj plina. Kod otplinjavanja, prvo se separira slobodni plin od vode i zatim se uklanjaju frakcije metana koje ostaju u otopini nakon uspostavljanja dinamičke ravnoteže, što je najvažniji proces. Znajući topivost metana pri određenoj temperaturi, Henry-ev zakon (količina otopljenog plina u tekućini je proporcionalna tlaku iznad te tekućine) ukazuje na to da je potrebno smanjiti tlak do odgovarajuće vrijednosti (na primjer 3,8 kPa za 54,4 °C) kako bi omjer metana i vode iznosio 35,76 mol/m<sup>3</sup> vode. Odgovarajući tlak se čita iz dijagrama koji pokazuje topivost metana u vodi kao funkciju tlaka i temperature. Budući da će voda ispariti pri navedenom tlaku (pri 54 °C voda isparava na 15,7 kPa) obavezno je uvesti određenu količinu zraka ili inertnog plina u sustav, kako bi ukupni tlak premašio tlak isparavanja vode pri određenoj temperaturi.



**Slika 3-2.** Topivost metana kao funkcija temperature pri 101,325 kPa i 3,8 kPa (Mrazovac i Basic)



Uređaj za otplinjavanje radi na sljedećem principu :voda iz bušotine prvo ide u separator, gdje se dovodi u atmosferske uvjete i otpušta se slobodni plin. Taj plin se ispušta u atmosferu, a voda se dovodi spremnik koji čini središnji dio uređaja. Plinovita faza iznad voda sastoji se od vodene pare i mješavine plinova (uglavnom metan). Ventilator i ventil na vrhu uređaja stvaraju određenu količinu podtlaka, dok injektor isporučuje odgovarajuću količinu zraka. To uzrokuje ponovno uravnoteženje parcijalnih tlakova iznad vode i uzrokuje dodatno ispuštanje otopljenog metana u plinsku fazu. Sustav je opremljen potrebnim kontrolnim i mjernim uređajima. U novijim verzijama plin se odvodi u posebnu komoru za dodatno tretiranje pa na spaljivanje (slika 3-4).

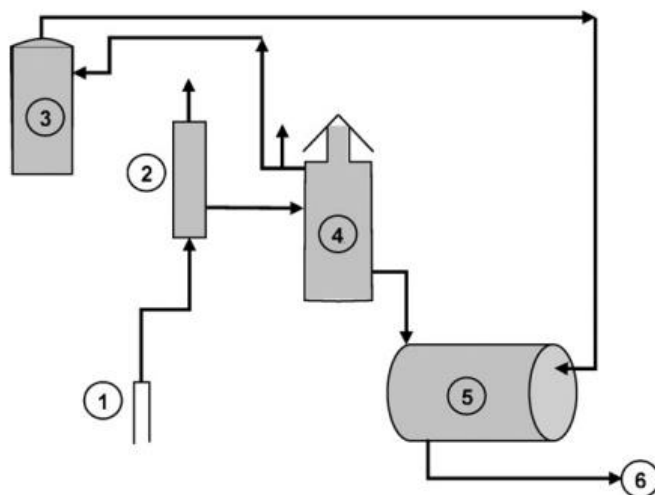


**Slika 3-3.** Uređaj za otplinjavanje (Mrazovac i Basic, 2009)

Na slici 3-3. prikazan je uređaj za otplinjavanje koji se sastoji od:

1. ventil
2. injektori zraka
3. plinska komora

4. vodeni spremnik
5. spaljivač plina
6. ispuštanje vode
7. ulazjenje vode
8. oslonac

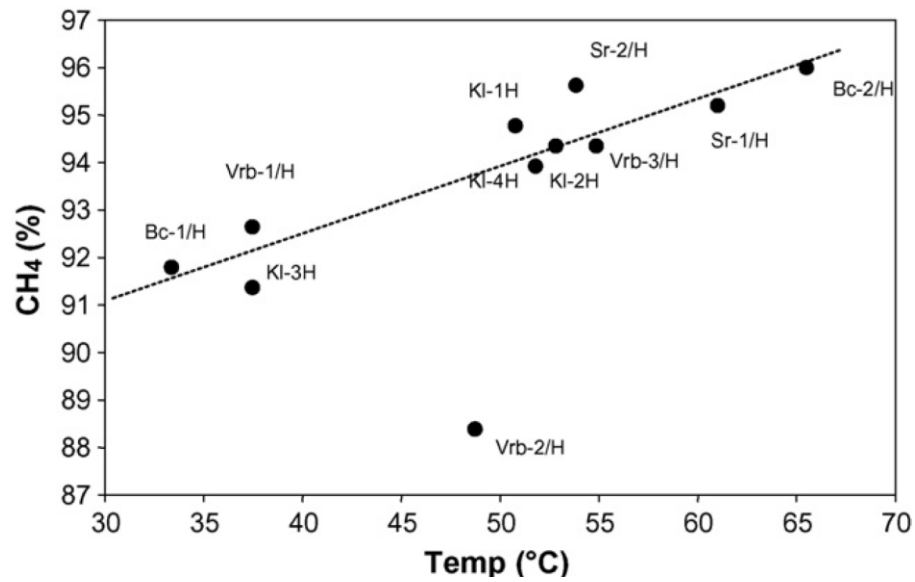


**Slika 3-4.** Shematski prikaz sustava otplinjavanja gdje se metan može koristiti kao gorivo (Mrazovac i Basic, 2009)

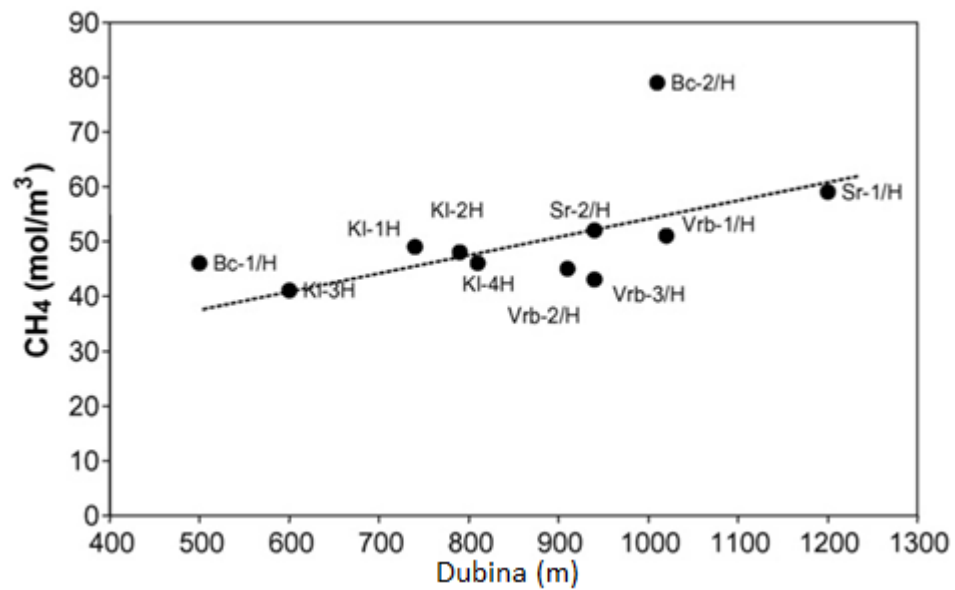
Na slici (3-4.) prikazani su:

1. glava bušotine;
2. primarni separator (slobodni plin se odvaja u atmosferu, a voda se šalje u uređaj za otplinjavanje);
3. komora za plin oslobođen dodatnim otplinjavanjem (može se usmjeriti na spaljivanje);
4. uređaj za otplinjavanje (voda se obrađuje i odvodi u spremnik za vodu, a plin se oslobađa u atmosferu ili se šalje u plinski spremnik);
5. komora za pročišćenu vodu sa spaljivačem (temperatura voda se može povećati spaljivanjem metana);
6. linija za slanje odvojenog metana potrošaču

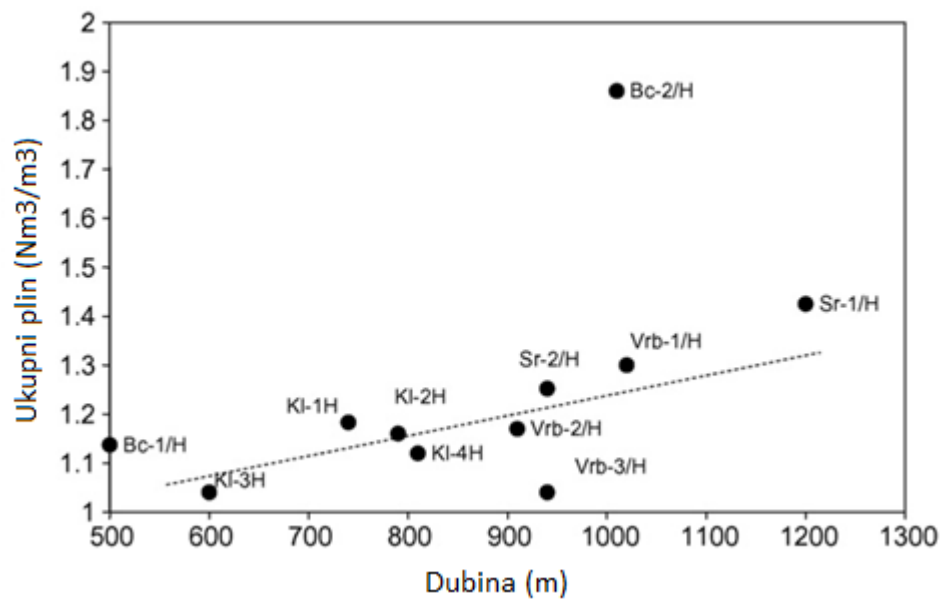
Takav sustav korišten je kako bi se prikupili podatci o topivosti metana u ležištu (slika 3-5.)



**Slika 3-5.** količina metana u geotermalnim vodama u odnosu na temperaturu (Mrazovac i Basic, 2009)



**Slika 3-6.** količina metana u geotermalnim vodama u odnosu na dubinu (Mrazovac i Basic, 2009)



**Slika 3-7.** Količina ukupnog plina u geotermalnim vodama u odnosu na dubinu (Mrazovac i Basic, 2009)

#### 4. PRIMJER PRORAČUNA PROMJENE TOPIVOSTI S TLAKOM I TEMPERATUROM

Na slici (3-5.) raspoloživi su podaci o topivosti na nizu polja. Kao pokazni primjer korelacije koristila se korelacija za određivanje sadržaja metana pri istim uvjetima, što je prikazano usporedno na slici (4-1.).

U radu Mrazovac (2009) koncentracije metana su prikazane kao mol/m<sup>3</sup>. Kako je gustoća metana  $\rho_{CH_4} = 0,554 \text{ kg/m}^3$ , a molarni volumen  $v = 0,028958 \text{ m}^3/\text{mol}$ , moguće je raditi konverziju iz korelacija (McGee et al., 1981), u kojima su koncentracije prikazane kao broj molova CH<sub>4</sub> u jednom kg vode te je (uz pretpostavku da je  $1 \text{ kg H}_2\text{O} \cong 0.001 \text{ m}^3$ ) pretvorbeni faktor iz korelacije u vrijednosti usporedive s onima iz Mrazovac (2009) = 1000, a također je moguće i pretvoriti vrijednosti u m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, što bi predstavljalo aproksimaciju plinskog faktora ( $R_s$ ) sustava metan – voda:

$$R_s = \frac{V_{CH_4 (s.c.)}}{V_{H_2O (s.c.)}} \left[ \frac{sm^3}{sm^3} \right] \quad (4-1)$$

Gdje su:

$R_s$  – plinski faktor sustava, m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>

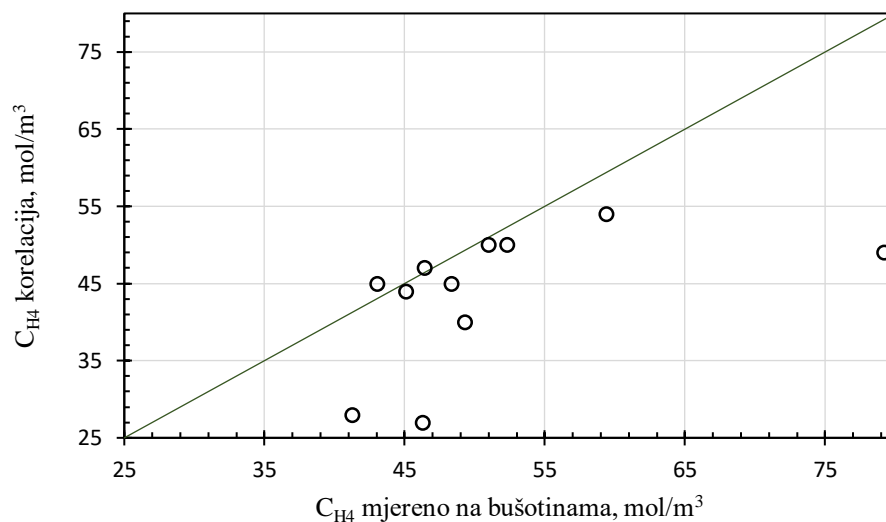
$V_{CH_4}$  – volumen CH<sub>4</sub> pri standardnim uvjetima, m<sup>3</sup>

$V_{H_2O}$  – volumen H<sub>2</sub>O pri standardnim uvjetima, m<sup>3</sup>

Podaci su digitalizirani, a za očitavanja podataka o topivosti iz McGee et al. (1981) korišteni su dijagrami za niske salinitete slika (2-8.) i slika (2-9.). Rezultantne vrijednosti slike (4-1.) pokazuju kako se korelacijom najčešće pretpostavlja niža koncentracija metana u vodi, što je vidljivo i iz prosječne relativne pogreške u tablici (4-1). Topivost metana raste s tlakom i smanjenjem temperature (u području ovakvih niskotemperaturnih geotermalnih polja) te saliniteta.

**Tablica 4-1.** Usporedba mjerenih i koreliranih podataka

podatci mjereni u bušotinama ( i kasnije interpretirani)						podatci na temelju korelacija				
bušotina	dubina	CH <sub>4</sub>	total gas	T	CH <sub>4</sub>	p	CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	relativna pogreška
	m	(mol/m <sup>3</sup> )	(m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )	°C	%	MPa	(mol/kg)	(mol/m <sup>3</sup> )	(sm <sup>3</sup> /sm <sup>3</sup> )	%
Bc-1/H	499,4	46,3	1,1355	33,4	91,8	5,0	0,027	27,0	0,78	-41,6%
KI-3H	598,6	41,2	1,0399	37,5	91,4	6,0	0,028	28,0	0,81	-32,1%
KI-1H	739,1	49,3	1,1840	50,8	94,8	7,4	0,040	40,0	1,16	-18,8%
KI-2H	790,0	48,3	1,1612	52,8	94,4	7,9	0,045	45,0	1,30	-6,8%
KI-4H	809,1	46,4	1,1213	51,7	93,9	8,1	0,047	47,0	1,36	1,3%
Vrb-2/H	910,2	45,1	1,1698	48,8	88,4	9,1	0,044	44,0	1,27	-2,4%
Vrb-3/H	938,8	43,0	1,2496	54,9	94,3	9,4	0,045	45,0	1,30	4,6%
Sr2/H	939,4	52,3	1,0399	53,8	95,6	9,4	0,050	50,0	1,45	-4,3%
Bc-2/H	1009,4	79,2	1,8559	65,5	96,0	10,1	0,049	49,0	1,42	-38,1%
Vrb-1/H	1020,2	50,9	1,2981	37,5	92,7	10,2	0,050	50,0	1,45	-1,9%
Sr1/H	1200,2	59,4	1,4237	61,0	95,2	12,0	0,054	54,0	1,56	-9,0%
prosjek:										-13,6%



**Slika 4-1.** Odnos mjerenih i koreliranih podataka

## 5. ZAKLJUČAK

Na temelju primjera proračuna korelacijom za otopljeni plin u vodi, pokazalo se kako je moguće korelirati količinu otopljenog plina, a time i odrediti rezerve plina u nekom geotermalnom ležištu. U RH postoji projekt, tj. polje Draškovec, u sklopu kojeg se namjerava istovremeno proizvoditi plin i geotermalna voda. Ukoliko korelacije daju zadovoljavajuće rezultate i ukoliko se plin nalazi otopljen u toj vodi (što se može provjeriti upravo korelacijom, da li se testiranjem na bušotinama pronašlo plinsku kapu iznad akvifera ili se zaista radi o plinu koji je otopljen u vodi) te ako se radi o ograničenom ležištu, moglo bi se odrediti rezerve prirodnog plina iz akvifera.

Za razliku od toga, postoje ležišta (poput Velike Ciglene) za koja se iz niza testiranja pretpostavlja kako se radi o dotoku u geotermalne bušotine iz tzv, neograničenog, tj. regionalnog akvifera. Takav slučaj bi predstavljao primjer mogućnosti kontinuirane proizvodnje prirodnog plina (ili CO<sub>2</sub>) otopljenog u geotermalnoj vodi.

Razmatranja rezervi plina ili količina CO<sub>2</sub> u pojedinim konkretnim geotermalnim poljima u RH dobra su materija za primjenu spoznaja, tj. korelacija iz ovog rada, što se može napraviti u budućim istraživanjima ili diplomskim radovima. Pri tome posebnu pažnju treba posvetiti području primjene korelacije te dostupnim podacima o tlaku, temperaturi i geotermalnoj vodi. U praktičnom računskom dijelu ovog rada, pokazalo se kako je korištena korelacija ili neprecizna, ili su neprecizni podatci, osobito kod plićih ležišta – tamo su odstupanja najčešće najveća i može se kritički gledati na mjerene podatke, pošto je upitno da li bi se bilo kojom računsko-analitičkom ili numeričkom PVT metodom moglo odrediti toliku topivost metana, čak i uz pretpostavku izuzetno niskog saliniteta vode. Iz korištenih podataka, može se zaključiti kako je odabir adekvatne korelacije za metan (ili općenito procjena topivosti metana u vodi određenog saliniteta) ključan parametar i da ukupno otopljeni plin daje kvalitativno istu sliku. U budućem radu, bilo bi pogodno provjeriti da li takvo poklapanje vrijedi u slučaju velike koncentracije CO<sub>2</sub>.

## 6. POPIS LITERATURE

1. BLANCHARD, R. W., STEARMAN, G. K., 1984. Ion Products and Solid-Phase Activity to Describe Phosphate Sorption by Soils. *Soil Science Society of America Journal*, 48(6), 1253-1258.
2. BLANCO C, L. H., SMITH, N. O., 1978. The high pressure solubility of methane in aqueous calcium chloride and aqueous tetraethylammonium bromide. Partial molar properties of dissolved methane and nitrogen in relation to water structure. *The Journal of Physical Chemistry*, 82(2), 186-191.
3. BRASS, G. W., SOUTHAM, J. R., PETERSON, W. H., 1982. Warm saline bottom water in the ancient ocean. *Nature*, 296(5858), 620-623.
4. CARROLL, J.J., SLUPSKY, J.D., MATHER, A.E., 1991. The solubility of carbon dioxide in water at low pressure. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 20(6), pp.1201-1209.
5. CRAMER, S. D., 1984. Solubility of methane in brines from 0 to 300. degree. C. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 23(3), 533-538.
6. DIAMOND, L.W., AKINFIEV, N.N., 2003. Solubility of CO<sub>2</sub> in water from– 1.5 to 100 C and from 0.1 to 100 MPa: evaluation of literature data and thermodynamic modelling. *Fluid phase equilibria*, 208(1-2), pp.265-290.
7. DUAN, Z., MØLLER, N., GREENBERG, J., WEARE, J.H., 1992. The prediction of methane solubility in natural waters to high ionic strength from 0 to 250 C and from 0 to 1600 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(4), pp.1451-1460.
8. DUAN, Z., SUN, R., 2003. An improved model calculating CO<sub>2</sub> solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. *Chemical geology*, 193(3-4), pp.257-271.
9. DUAN, Z., SUN, R., ZHU, C., CHOU, I.M., 2006. An improved model for the calculation of CO<sub>2</sub> solubility in aqueous solutions containing Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. *Marine chemistry*, 98(2-4), pp.131-139.



10. DUAN, Z., SUN, R., ZHU, C., CHOU, I.M., 2006. An improved model for the calculation of CO<sub>2</sub> solubility in aqueous solutions containing Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. *Marine chemistry*, 98(2-4), pp.131-139.
11. DUFFY, J. R., SMITH, N. O., NAGY, B., 1961. Solubility of natural gases in aqueous salt solutions—I: Liquidus surfaces in the system CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub> at room temperatures and at pressures below 1000 psia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 24(1-2), 23-31.
12. ENICK, R.M., KLARA, S.M., 1990. CO<sub>2</sub> solubility in water and brine under reservoir conditions. *Chemical Engineering Communications*, 90(1), pp.23-33.
13. ENICK, R.M., KLARA, S.M., 1990. CO<sub>2</sub> solubility in water and brine under reservoir conditions. *Chemical Engineering Communications*, 90(1), pp.23-33.
14. HARVIE, C. E., MØLLER, N., WEARE, J. H., 1984. The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO<sub>4</sub>-OH-HCO<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system to high ionic strengths at 25 C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(4), 723-751.
15. HILDEBRAND, J. H., LAMOREAUX, R. H., 1974. Diffusivity of gases in liquids. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 71(9), 3321-3324.
16. MCGEE, K. A., SUSAK, N.J., SUTTON, A.J., HAAS, J.L., 1981. The solubility of methane in sodium chloride brines.
17. MICHELS, A., GERVER, J., BIJL, A., 1936. The influence of pressure on the solubility of gases. *Physica*, 3(8), 797-808.
18. MILIVOJEVIĆ, M. G., 1993. Geothermal model of Earth's crust and lithosphere for the territory of Yugoslavia: some tectonic implications. *Studia geophysica et geodaetica*, 37(3), 265-278.
19. MRAZOVAC, S., BASIC, D., 2009. Methane-rich geothermal waters in the Pannonian Basin of Vojvodina (northern Serbia). *Geothermics*, 38(3), 303-312.
20. PITZER, K. S., PEIPER, J. C., BUSEY, R. H., 1984. Thermodynamic properties of aqueous sodium chloride solutions. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 13(1), 1-102.

21. TANG, X. L., JIANG, Z. X., LI, F. G., SUN, C. Y., CHEN, G. J., 2011. Solubility measurement of natural gas in reservoir formation water under (333.2 to 393.2) K and (15.0 to 43.6) MPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(4), 1025-1029.
22. VARSÁNYI, I., KOVÁCS, L. Ó., KÁRPÁTI, Z., MATRAY, J. M., 2002. Carbon forms in formation waters from the Pannonian Basin, Hungary. *Chemical Geology*, 189(3-4), 165-182.
23. WINKLER, L. W., 1901. Die Löslichkeit der Gase in Wasser.[Dritte Abhandlung]. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 34(2), 1408-1422.  
-web izvori:
24. [https://www.knhem.net/superkriticni\\_co2/](https://www.knhem.net/superkriticni_co2/) (10.9.2021.)
25. [https://www.pmf.unizg.hr/\\_download/repository/11\\_Alkani.pdf](https://www.pmf.unizg.hr/_download/repository/11_Alkani.pdf) (10.9.2021.)

## IZJAVA

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



---

Filip Marinović



KLASA: 602-04/21-01/212  
URBROJ: 251-70-12-21-2  
U Zagrebu, 20.9.2021.

**Filip Marinović, student**

## RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-04/21-01/212, URBROJ: 251-70-12-21-1 od 28.6.2021. priopćujemo vam temu završnog rada koja glasi:

### KORELACIJE ZA TOPIVOST CO<sub>2</sub> I METANA U LEŽIŠNOJ VODI

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

Voditelj:

(potpis)

Prof.dr.sc. Domagoj Vulin

(titula, ime i prezime)

Predsjednik povjerenstva za  
završne i diplomske 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)