

Transport ugljikovog dioksida

Kralj, Sara

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:169:756972>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-25**



Repository / Repozitorij:

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



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

TRANSPORT UGLJIKOVOG DIOKSIDA

Završni rad

Sara Kralj

N4482

Zagreb, 2023.

TRANSPORT UGLJIKOVOG DIOKSIDA

Sara Kralj

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

Sažetak

Ugljikov dioksid je staklenički plin koji u velikoj mjeri doprinosi globalnom zagrijavanju Zemlje te su zbog toga razvijene različite metode s ciljem smanjenja emisija ugljikovog dioksida. Jedna od tih metoda je hvatanje i skladištenje ugljikovog dioksida koja obuhvaća hvatanje, transport i trajno skladištenje ugljikovog dioksida. Ugljikov dioksid najčešće se transportira cjevovodima i u tom slučaju je najpoželjnije da ugljikov dioksid bude u superkritičnom stanju. Nakon provedene analize o dizajnu cjevovoda, postojećim standardima, riziku i sigurnosti, vrijednostima tlaka i temperature, rezultati pokazuju da postoje sličnosti između cjevovoda koji transportiraju ugljikov dioksid i cjevovoda koji transportiraju prirodni plin. Ključni problem prilikom transporta ugljikovog dioksida cjevovodima su nečistoće koje mogu utjecati na faznu ravnotežu plina, ali i na pojavu korozije cjevovoda. Uz cjevovode, ugljikov dioksid može se transportirati brodovima pri čemu je ugljikov dioksid visoke kvalitete, odnosno visoke čistoće zato što se koristi u prehrambenoj industriji (npr. karbonizacija pića). Brodovi za transport ugljikovog dioksida nisu razvijeni u tolikoj mjeri kao cjevovodi, ali u Norveškoj su trenutno u izgradnji dva broda koji će u budućnosti transportirati isključivo ugljikov dioksid.

Ključne riječi: transport ugljikovog dioksida, transport cjevovodima, transport brodovima, hvatanje i skladištenje ugljikovog dioksida, emisije ugljikovog dioksida

Završni rad sadrži: 31 stranicu, 9 tablica, 12 slika i 23 reference.

Jezik izvornika: Hrvatski

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

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

Pomagao pri izradi/komentor: Dr. sc. Katarina Žbulj, poslijedoktorandica

Ocjenjivači: Dr. sc. Katarina Simon, redovita profesorica RGNF-a
Dr. sc. Karolina Novak Mavar, docentica RGNF-a
Dr. sc. Borivoje Pašić, izvanredni profesor RGNF-a

Datum obrane: 10.7.2023., Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu

SADRŽAJ

POPIS SLIKA	II
POPIS TABLICA	III
POPIS KORIŠTENIH OZNAKA I JEDINICA	IV
POPIS KORIŠTENIH KRATICA.....	V
1. UVOD	1
2. FIZIKALNA I KEMIJSKA SVOJSTVA UGLJIKOVOG DIOKSIDA.....	2
2.1. Fizikalna svojstva ugljikovog dioksida	2
2.2. Kemijska svojstva ugljikovog dioksida.....	3
3. EMISIJE UGLJIKOVOG DIOKSIDA.....	5
4. HVATANJE I SKLADIŠTENJE UGLJIKOVOG DIOKSIDA	7
5. TRANSPORT UGLJIKOVOG DIOKSIDA.....	10
5.1. Transport ugljikovog dioksida cjevovodima.....	10
5.1.1. Sigurnost i rizik.....	17
5.1.2. Standardi	19
5.2. Transport ugljikovog dioksida brodovima.....	21
5.2.1. Sigurnost i rizik.....	23
6. UTISKIVANJE UGLJIKOVOG DIOKSIDA NA NAFTNIM POLJIMA ŽUTICA I IVANIĆ S CILJEM POVEĆANJA ISCRPKA NAFTE.....	25
7. ZAKLJUČAK.....	28
8. LITERATURA	29

POPIS SLIKA

Slika 2-1. Fazni dijagram ugljikovog dioksida.....	2
Slika 2-2. Topivost ugljikovog dioksida u slanoj vodi u odnosu na topivost u čistoj vodi...	4
Slika 3-1. Ukupne emisije ugljikovog dioksida u svijetu po gospodarskim sektorima u razdoblju od 2019. do 2022. godine	5
Slika 4-1. Hvatanje CO ₂ na velikim industrijskim izvorima	7
Slika 4-2. Tok fluida pri utiskivanju ugljikovog dioksida u okviru EOR projekta	8
Slika 5-1. Prednosti i nedostaci mogućih načina transporta ugljikovog dioksida.....	10
Slika 5-2. Postojeći cjevovodi za transport ugljikovog dioksida u SAD-u	11
Slika 5-3. Dijagrami toka za slučajeve transporta ugljikovog dioksida u različitim faznim stanjima.....	13
Slika 5-4. Istjecanje CO ₂ uslijed puknuća cjevovoda i smrzavanje uzrokovano Joule Thompson-ovim efektom	17
Slika 5-5. Brod za transport ugljikovog dioksida	23
Slika 5-6. Štetnost različitih koncentracija CO ₂ na ljudsko zdravlje.....	24
Slika 6-1. Shema projekta EOR na naftnim poljima Ivanić i Žutica	26

POPIS TABLICA

Tablica 2-1. Fizikalna svojstva ugljikovog dioksida	3
Tablica 5-1. Najčešće korištene jednadžbe stanja	12
Tablica 5-2. Duljina, količine transportiranog CO ₂ i početna snaga kompresora za različite kategorije cjevovoda.....	15
Tablica 5-3. Jednadžbe za proračun debljine stijenke plinovoda	15
Tablica 5-4. Raspon promjera i debljine stijenke različitih kategorija cjevovoda	16
Tablica 5-5. Rasponi tlakova za različite kategorije cjevovoda	16
Tablica 5-6. Propisana kvaliteta CO ₂ za transport cjevovodom.....	19
Tablica 5-7. Primarni standardi i specifikacije vezane uz cjevovode za transport ugljikovog dioksida.....	20
Tablica 6-1. Sastav izdvojenog ugljikovog dioksida.....	26

POPIS KORIŠTENIH OZNAKA I JEDINICA

Oznaka	Mjerna jedinica	Opis
a	-	konstanta, uzima u obzir privlačne sile među molekulama
b	-	konstanta, uzima u obzir volumen molekula
CA	mm	ukupna dopuštena korozija
c_p	kJ/(mol*K)	specifični toplinski kapacitet pri stalnom tlaku
c_v	kJ/(mol*K)	specifični toplinski kapacitet pri stalnom volumenu
D_i	m	unutarnji promjer cjevovoda
D_o	m	vanjski promjer cjevovoda
E	-	faktor uzdužnog spoja cijevi
F	-	konstrukcijski faktor
l	m	duljina
L_f	-	faktor lokacije
p	Pa	tlak
p_{max}	Pa	maksimalni tlak
R	J/molK	opća plinska konstanta
S	Pa	naprezanje cjevovoda do granice elastičnosti
s	%	salinitet vode
t	m	debljina stijenke
T	K	temperatura
T_f	-	temperaturni faktor
V_m	m ³ /mol	molarni volumen
$w_{CO_2,b}$	-	topivost ugljikovog dioksida u slanoj vodi
$w_{CO_2,w}$	-	topivost ugljikovog dioksida u čistoj vodi

POPIS KORIŠTENIH KRATICA

CCS	hvatanje i skladištenje CO ₂ (engl. <i>Carbon dioxide Capture and Storage</i>)
EOR	povećanje iscrpka nafte (engl. <i>Enhanced Oil Recovery</i>)
EU	Europska unija
LNG	ukapljeni prirodni plin (engl. <i>Liquefied Natural Gas</i>)
LPG	ukapljeni naftni plin (engl. <i>Liquefied Petroleum Gas</i>)
MMP	minimalni tlak miješanja (engl. <i>minimum miscibility pressure</i>)
OFIG	Objekti Frakcionacije Ivanić Grad
SAD	Sjedinjene Američke Države

1. UVOD

Iz godine u godinu pojam klimatskih promjena i emisija ugljikovog dioksida sve se češće koristi kako bi se skrenula pozornost na problem globalnog zagrijavanja Zemlje. Ugljikov dioksid kao jedan od predstavnika stakleničkih plinova u najvećem postotku doprinosi tom problemu, a prema podacima iz 2021. godine ugljikov dioksid je činio 79% ukupnih emisija stakleničkih plinova u SAD-u (Environmental Protection Agency, 2023).

S ciljem smanjenja emisija ugljikovog dioksida razvijen je koncept hvatanja i skladištenja ugljikovog dioksida (engl. *Carbon dioxide Capture and Storage – CCS*) koji obuhvaća:

- hvatanje ugljikovog dioksida na njegovom izvoru,
- transport ugljikovog dioksida od izvora do odgovarajućeg mjesta skladištenja,
- skladištenje ugljikovog dioksida u podzemne formacije.

U ovom završnom radu fokus je na transportu ugljikovog dioksida, odnosno načinima na koje se može transportirati ugljikov dioksid, uvjetima potrebnim za transport u određenim faznim stanjima, sigurnosti transporta ugljikovog dioksida i sličnosti koje pokazuje sa transportom prirodnog plina. Ugljikov dioksid se najčešće transportira cjevovodima i u tom slučaju najučinkovitije je da je u superkritičnom (uvjeti protjecanja – temperatura i tlak veći od kritičnih vrijednosti) ili gustom stanju (engl. *dense-phase*) – (temperatura manja od kritične temperature, a vrijednost tlaka je veća od kritičnog tlaka).

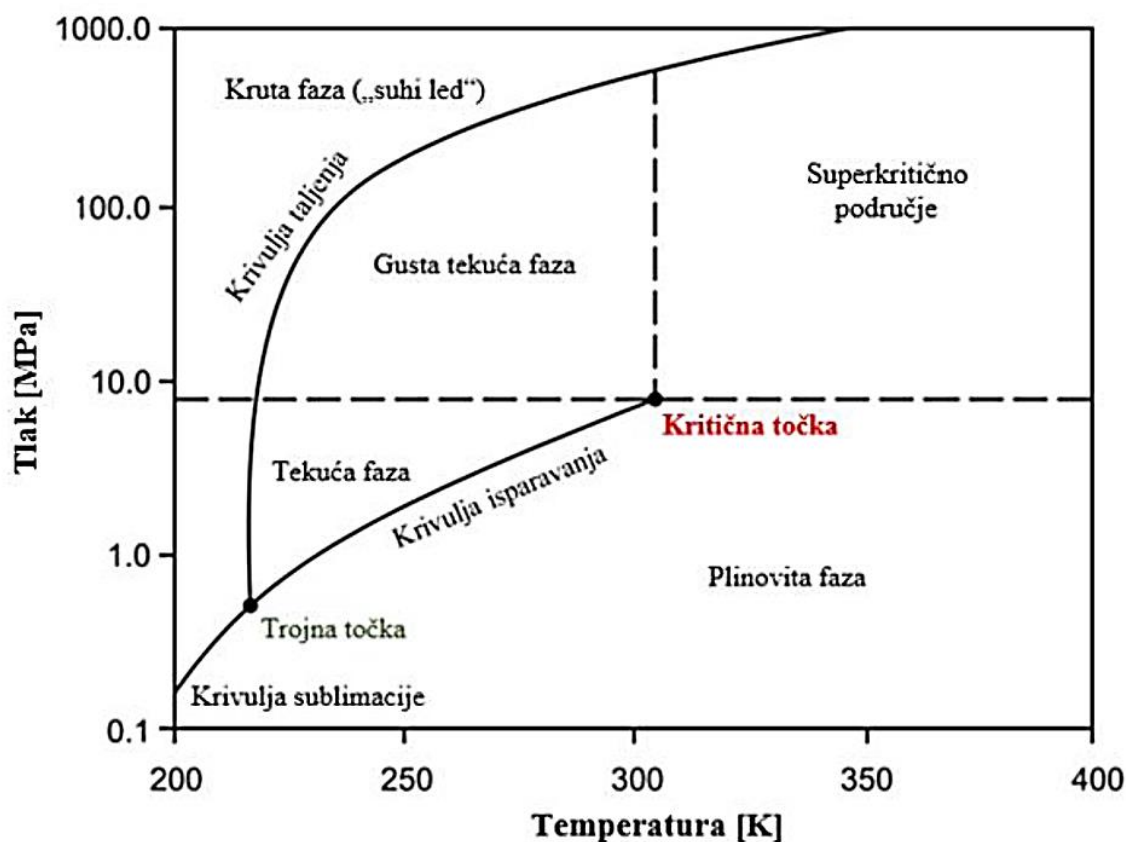
U radu se opisuju najvažnija fizikalna i kemijska svojstva ugljikovog dioksida važna za transport i skladištenje, emisije ugljikovog dioksida i njegovi primarni izvori. Opisane su glavne faze CCS projekta, kao i osnove projekta povećanja iscrpka nafte (engl. *Enhanced Oil Recovery – EOR*) koji pripadaju tercijskim metodama povećanja iscrpka. Budući da je transport ugljikovog dioksida moguć cjevovodima i brodovima, u radu se razmatraju prednosti i nedostaci svake pojedine metode transporta, dizajn cjevovoda (debljina stijenke, promjer cijevi, kapacitet, duljina cjevovoda), jednadžba stanja i proces transporta. Definiiraju se vrijednosti tlaka i temperature kao dva najvažnija čimbenika tijekom transporta ugljikovog dioksida te se opisuju standardi poput dopuštenih vrijednosti primjesa u plinu kako ne bi došlo do oštećenja cjevovoda. Definiiraju se primarni standardi i specifikacije vezane uz cjevovode za transport ugljikovog dioksida. Opisuje se postupak CO₂-EOR projekta na naftnim poljima Žutica i Ivanić te su izneseni rezultati koji su postignuti za vrijeme petogodišnjeg utiskivanja ugljikovog dioksida.

2. FIZIKALNA I KEMIJSKA SVOJSTVA UGLJIKOVOG DIOKSIDA

Ugljikov dioksid (CO_2) je bezbojan plin gušći od zraka. Sastavljen je od dva atoma kisika kovalentno vezana za jedan atom ugljika. Ima važnu ulogu u životnom ciklusu biljaka i životinja. Sastavni je dio atmosfere, volumnog udjela 0,035%. Ugljikov dioksid nastaje kroz različite antropogene aktivnosti koje uzrokuju emisije ugljikovog dioksida, kroz fermentaciju organskih spojeva poput šećera ili kroz ljudsko disanje. Pri manjim koncentracijama ugljikov dioksid nema miris, ali pri većim koncentracijama poprima pomalo oštar i kiseo miris (Freund et al., 2005).

2.1. Fizikalna svojstva ugljikovog dioksida

Agregatno stanje ugljikovog dioksida mijenja se s tlakom i temperaturom. Kod standardnog tlaka i temperature ugljikov dioksid je plin, pri niskim temperaturama nalazi se u krutom stanju, a zagrijavanjem, iz krutog stanja sublimira u stanje pare, pri čemu tlak mora biti niži od 5,1 bar. Između temperature trojne točke i temperature kritične točke ugljikov dioksid prelazi iz stanja pare u tekućinu kompresijom kao što je prikazano na Slici 2-1.



Slika 2-1. Fazni dijagram ugljikovog dioksida (Witkowski et al., 2014)

Na temperaturama višim od 31,1 °C i tlakovima višim od 73,9 bar ugljikov dioksid prelazi u superkrično stanje u kojem ima viskoznost plina, a gustoću tekućine. Pri tim uvjetima, gustoća plina može biti i veća od gustoće vode što je važno za skladištenje ugljikovog dioksida. Vrijednosti ostalih važnih fizikalnih svojstava ugljikovog dioksida za projektiranje i rad cjevovoda prikazana su u Tablici 2-1.

Tablica 2-1. Fizikalna svojstva ugljikovog dioksida (Freund et al., 2005)

FIZIKALNO SVOJSTVO	VRIJEDNOST
Molarna masa, M	44,01 g/mol
Kritični tlak, p_c	73,8 bar
Kritična temperatura, T_c	31,1 °C
Temperatura trojne točke	-56,5 °C
Tlak trojne točke	5,18 bar
Specifični toplinski kapacitet pri stalnom tlaku, c_p	0,0364 kJ/(mol*K)
Specifični toplinski kapacitet pri stalnom volumenu, c_v	0,0278 kJ/(mol*K)
Boja	Bezbojan

2.2. Kemijska svojstva ugljikovog dioksida

Topivost ugljikovog dioksida u vodi smanjuje se s povećanjem saliniteta vode što je prikazano na Slici 2-2, a za izračun se može koristiti sljedeća jednadžba:

$$w_{CO_2,b} = w_{CO_2,w} * (1.0 - 4.893414 * 10^{-2} * s + 0.1302838 * 10^{-2} * s^2 - 0.1871199 * 10^{-4} * s^3) \quad (2-1)$$

gdje su:

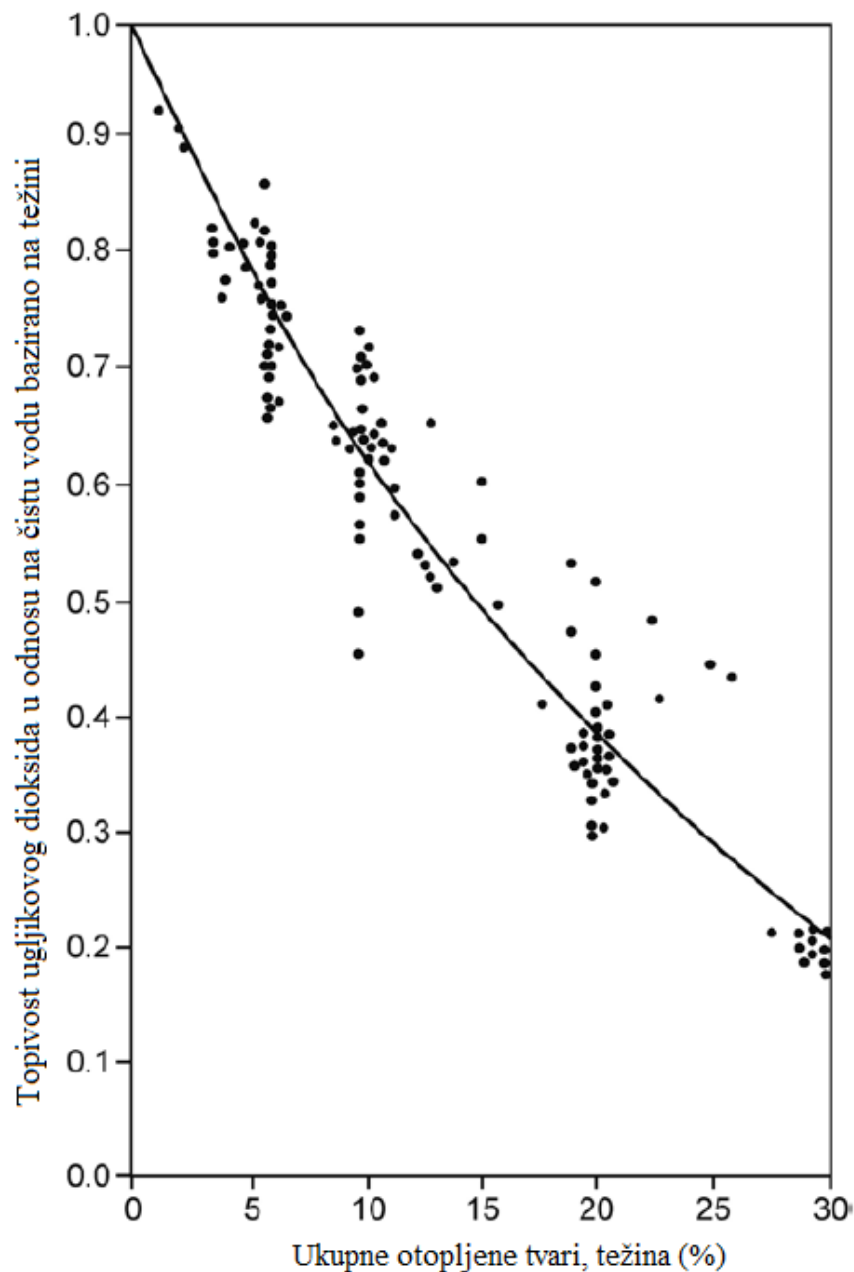
w_{CO_2} - topivost ugljikovog dioksida

s- salinitet vode (%)

w- čista voda

b- slana voda

Prilikom otapanja ugljikovog dioksida u vodi događaju se različite kemijske reakcije između plinovitog i otopljenog ugljikovog dioksida, ugljične kiseline, bikarbonatnih iona i karbonatnih iona. U početku, dodavanje ugljikovog dioksida u vodu dovodi do povećanja količine otopljenog ugljikovog dioksida, a zatim otopljeni ugljikov dioksid reagira s vodom stvarajući ugljičnu kiselinu koja disocira u bikarbonatne ione koji dalje mogu disocirati u karbonatne ione (Freund et al., 2005).



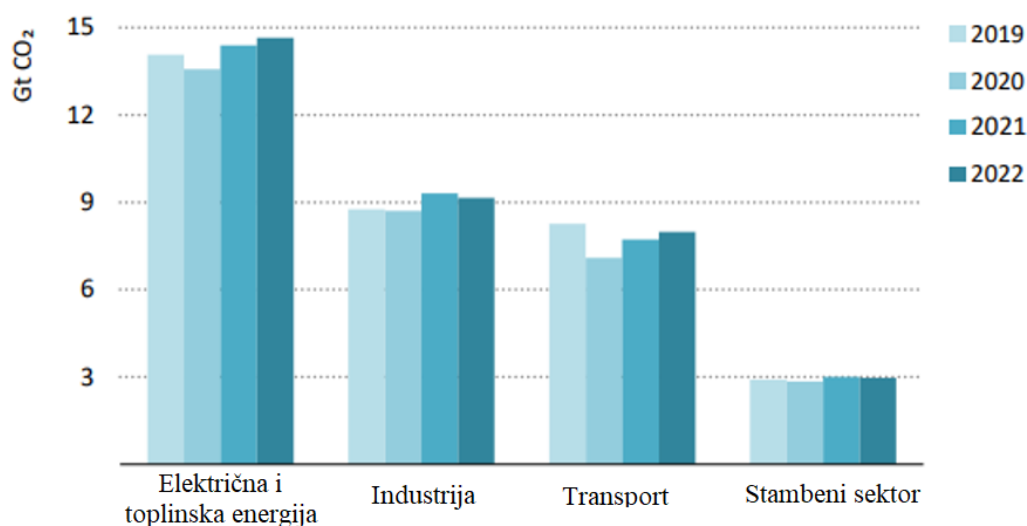
Slika 2-2. Topivost ugljikovog dioksida u slanoj vodi u odnosu na topivost u čistoj vodi (Freund et al.,2005)

3. EMISIJE UGLJIKOVOG DIOKSIDA

Ugljikov dioksid je glavni staklenički plin koji doprinosi globalnom zagrijavanju Zemlje. Tijekom posljednja dva stoljeća njegova se koncentracija znatno povećala, uglavnom zbog ljudskih aktivnosti. Emisije ugljikovog dioksida mogu se mijenjati iz godine u godinu zbog promjena u gospodarstvu, cijene goriva i drugih čimbenika.

Na globalnoj razini, emisije ugljikovog dioksida u 2022. godini su u odnosu na 2021. godinu, porasle za 0,9% ili 321 Mt i dosegle ukupno 36,8 Gt. Unatrag dvije godine vidljive su oscilacije ispuštenih količina. Tako je 2021. godine u odnosu na 2020. zabilježeno povećanje emisija od preko 5%. Emisije ugljikovog dioksida u 2021. godini dosegle su razinu od 36,3 Gt što je u odnosu na 2020. godinu predstavljalo povećanje od gotovo 2 Gt pa je zbog toga 2021. godina, godina u kojoj je došlo do najvećeg porasta emisija. Razlog tako velikom povećanju emisija bio je oporavak svjetskog gospodarstva nakon pandemije COVID-19 u 2020. godini (Environmental Protection Agency, 2023; International Energy Agency, 2023).

Slika 3-1 prikazuje ukupnu količinu emisija ugljikovog dioksida u svijetu iz različitih sektora za razdoblje od 2019. do 2022. godine. Najveći udio otpada na „energetski“ sektor odnosno emisije koje se javljaju pri proizvodnji električne i toplinske energije. Iako su emisije zbog korištenja prirodnog plina u 2022. u odnosu na 2021. godinu smanjene za 1,6% (118 Mt), ukupne emisije povećane su zbog povećanog korištenja ugljena kao energenta u tom sektoru.

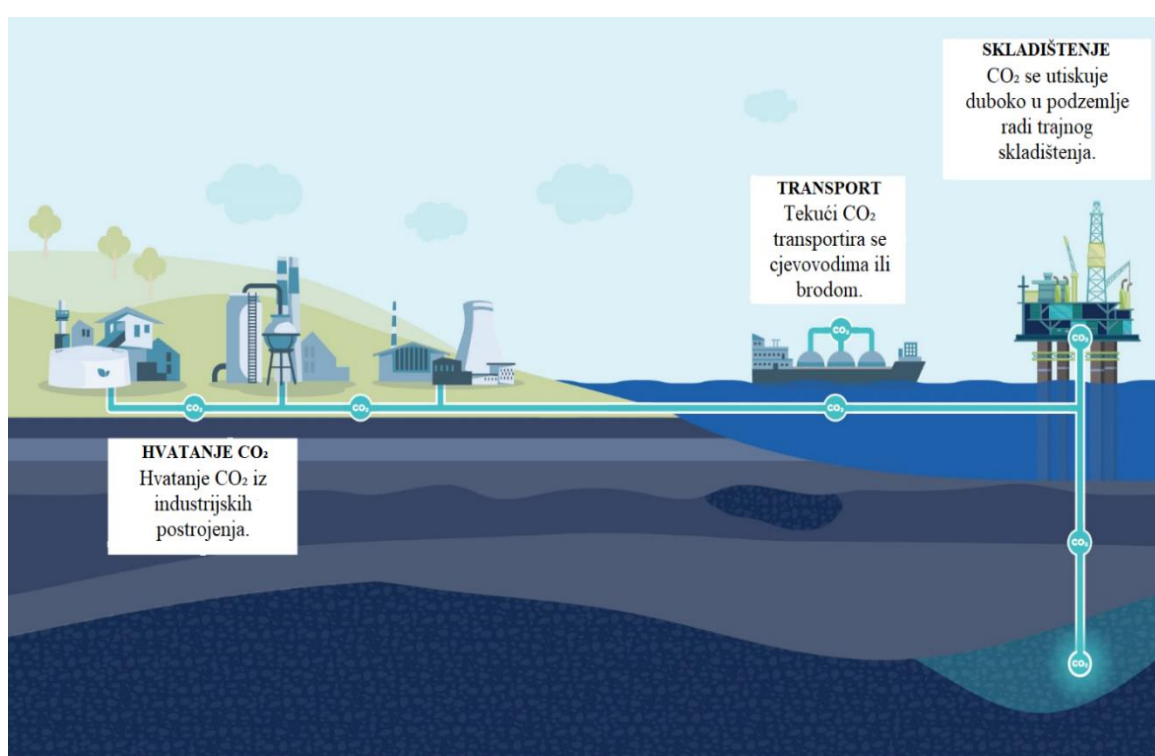


Slika 3-1. Ukupne emisije ugljikovog dioksida u svijetu po gospodarskim sektorima u razdoblju od 2019. do 2022. godine (International Energy Agency, 2023)

U sektoru transporta također je prisutno povećanje emisija čemu je najviše pridonijelo stalno povećanje u sektoru zračnog prometa koji još nije dostigao razinu predpandemijskih rezultata. U stambenom sektoru i sektoru industrije došlo je do blagog smanjenja emisija ugljikovog dioksida. Što se tiče emisija pojedinih zemalja ili dijelova svijeta, EU je smanjila ukupne emisije za 2,5% i to zahvaljujući blagoj zimi, promjeni ponašanja i uvedenim mjerama uštede energije zbog ratnog sukoba Rusije i Ukrajine, Kina je zadržala ukupne emisije na razini koje su bile 2021. godine (smanjenje od 0,2%), dok je u Sjedinjenim Američkim Državama zabilježeno povećanje ukupnih emisija ugljikovog dioksida (0,8%) i to uglavnom uslijed povećane potrošnje prirodnog plina (povećanje od 5,8% u odnosu na 2021. godinu) zbog iznimno oštre zime.

4. HVATANJE I SKLADIŠTENJE UGLJIKOVOG DIOKSIDA

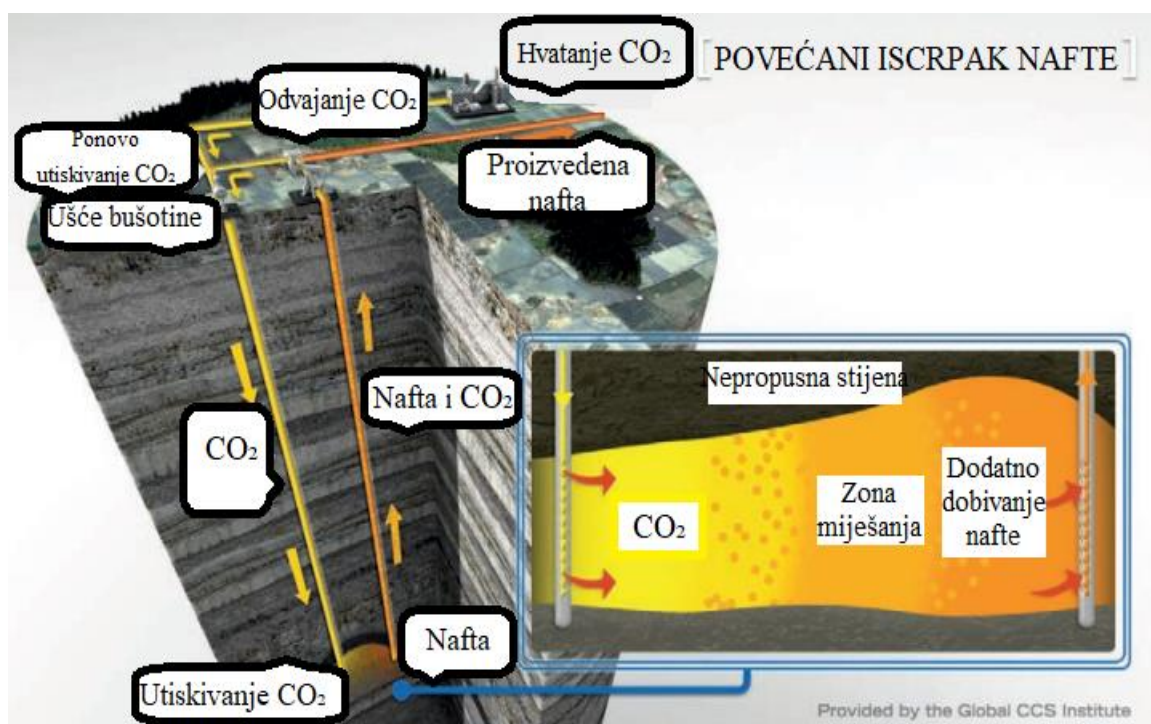
Hvatanje i skladištenje ugljikovog dioksida je jedna od mogućnosti smanjenja emisija ugljikovog dioksida iz svakodnevnih ljudskih aktivnosti na način da ugljikov dioksid prikuplja na izvoru, transportira do mjesta skladištenja i trajno skladišti. Ugljikov dioksid se uglavnom emitira izgaranjem fosilnih goriva, kako u velikim jedinicama za izgaranje, tako i u manjim, poput automobilskih motora ili peći za grijanje. CCS pristup je primjenjiv u slučaju velikih točkastih izvora ugljikovog dioksida, kao što su čeličane, cementare, petrokemijska postrojenja, elektrane na ugljen i plin gdje nastaju velike količine emisija jer su to mjesta gdje je primjena projekta ekonomski opravdana (Green Facts, 2022). Na Slici 4-1 prikazane su faze procesa hvatanja i trajnog skladištenja ugljikovog dioksida.



Slika 4-1. Hvatanje CO₂ na velikim industrijskim izvorima (Global CCS Institute, 2022)

Prvi korak je hvatanje ugljikovog dioksida. Tijekom hvatanja ugljikov dioksid se izdvaja iz otpadnog plina iz velikih industrijskih postrojenja. U praksi postoji nekoliko metoda hvatanja i sve su vrlo učinkovite, a primjenjuju se ovisno o izvoru emisije i trošku primjene određene metode. Nakon što se ugljikov dioksid odvoji, komprimira se i dehidrira prije slanja u transportni sustav. Transport ugljikovog dioksida najčešće se obavlja cjevovodima, ali u nekim regijama svijeta alternativa je transport brodom. Nakon transporta, utiskuje se u podzemne formacije na dubinama od jednog kilometra ili više, gdje se sigurno i trajno skladišti (Global CCS Institute, 2022).

Jedan od mogućih načina zbrinjavanja ugljikovog dioksida s ciljem smanjenja emisija je i njegovo utiskivanje u naftna ležišta zbog povećanja iscrpka nafte. Princip takvog načina zbrinjavanja ugljikovog dioksida prikazan je na Slici 4-2. Pritom se dio utisnutog ugljikovog dioksida ponovo proizvodi s naftom, a dio ostaje trajno pohranjen u podzemlju. Međutim, ukoliko je površinski sustav obrade proizvedene nafte koncipiran tako da se ugljikov dioksid izdvojen iz nafte ponovno komprimira i utiskuje u ležište, može se trajno zbrinuti i taj udio ugljikovog dioksida.



Slika 4-2. Tok fluida pri utiskivanju ugljikovog dioksida u okviru EOR projekta (Heidug et al., 2015)

Ovakve (tercijarne) metode povećanja iscrpka imaju za cilj promijeniti svojstva nafte ili režim protjecanja u ležištu. To podrazumijeva upotrebu tvari koja će u interakciji s naftom promijeniti njezinu gustoću ili viskoznost odnosno močivost stijene. Prije primjene EOR metode treba odrediti njezinu primjenjivost na određenom ležištu, što ovisi o geološkim i petrofizikalnim svojstvima ležišta, fizikalnim i kemijskim svojstvima nafte, povijesti proizvodnje, trenutnoj proizvodnji (prije početka utiskivanja) itd. Osim ugljikovog dioksida, utiskivati se mogu ugljikovodični plinovi (npr. propan, butan) ili dušik, ali ugljikov dioksid ima prednost zato što se može miješati s naftom pri nižim tlakovima pa se može primijeniti u relativno plitkim ležištima. Ono što je ključno u ovoj metodi je ravnoteža tlaka kako bi se postiglo miješanje ugljikovog dioksida i nafte, stoga se tlak u ležištu mora održavati iznad

minimalnog tlaka miješanja (engl. *minimum miscibility pressure - MMP*), a maksimalni tlak je ograničen tlakom loma naslaga u ležištu. U konačnoj fazi, kada ugljikov dioksid dođe do proizvodne bušotine, pridobiveni ugljikov dioksid odvaja se od ugljikovodika kako bi se mogao ponovo utisnuti. Ovaj ciklus se provodi nekoliko puta, no svaki put se utiskuje sve manja količina ugljikovog dioksida (Heidug et al., 2015).

5. TRANSPORT UGLJIKOVOG DIOKSIDA

Siguran i pouzdan transport ugljikovog dioksida od mjesta njegovog hvatanja do mjesta skladištenja važna je faza u CCS procesu. Trenutno su u svijetu cjevovodi uobičajeni način transporta ugljikovog dioksida, a vjerojatno će tako biti i u budućnosti. Diljem svijeta već postoje milijuni kilometara cjevovoda koji transportiraju različite plinove, uključujući i ugljikov dioksid. Manje zastupljen je prijevoz brodom, kamionom ili željeznicom. Transport kamionom ili željeznicom moguć je na nekim lokacijama gdje se ugljikov dioksid premješta od mjesta hvatanja do najbližeg mjesta skladištenja. Prednosti i nedostaci navedenih načina transporta ugljikovog dioksida prikazani su na Slici 5-1.

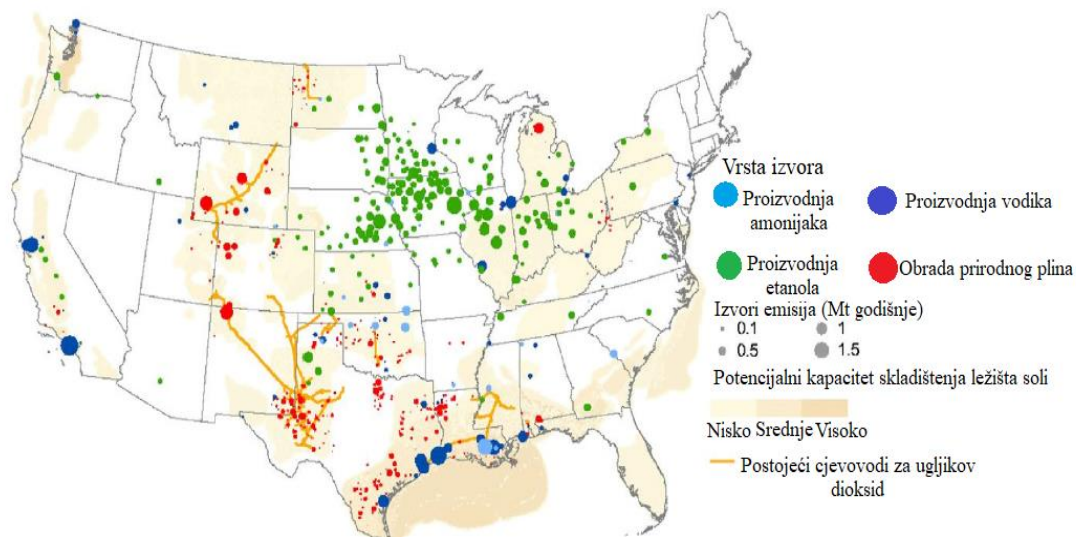
PREDNOSTI		NEDOSTACI
Omogućuje transport većih količina, a cijena transporta je niska.		Početno ulaganje u cjevovode je visoko.
Nije pod utjecajem vremenskih uvjeta. Ne treba graditi posebne željezničke objekte.		Lokacija skladištenja i izvor plina koji se transportira moraju biti u blizini željeznice.
Nema potrebe za ulaganjem u izgradnju novih prometnih objekata.		Visoki troškovi transporta.
Ekonomičnost, razvijena tehnologija transporta.		Potrebna stroga kontrola tlaka i temperature.

Slika 5-1. Prednosti i nedostaci mogućih načina transporta ugljikovog dioksida (Lu et al., 2020)

5.1. Transport ugljikovog dioksida cjevovodima

Transport cjevovodima je ključ učinkovitog CCS sustava jer osigurava siguran transport ugljikovog dioksida i ekonomičan rad CCS sustava zbog čega su cjevovodi primarni način transporta ugljikovog dioksida. Prema različitim statistikama, ukupna duljina cjevovoda za transport ugljikovog dioksida u svijetu je veća od 8000 km od čega je preko 7200 km

cjevovoda u Sjedinjenim Američkim Državama. Iz Slike 5-2 vidljivo je da su cjevovodi za transport ugljikovog dioksida u SAD-u uglavnom smješteni u središnjim i južnim regijama s razvijenom naftnom industrijom (Lu et al., 2020).



Slika 5-2. Postojeći cjevovodi za transport ugljikovog dioksida u SAD-u (Lu et al., 2020)

Cjevovodi za transport ugljikovog dioksida su slični cjevovodima za transport prirodnog plina. Razlika je u samom mediju s tim da je ugljikov dioksid sličan prirodnom plinu po boji, mirisu i obliku u kojem se transportira, ali nije zapaljiv. U slučaju propuštanja cjevovoda, ugljikov dioksid se nakuplja u nižim područjima jer je teži od zraka. Druga važna razlika odnosi se na rad cjevovoda. Budući da su fizikalna svojstva ugljikovog dioksida razlikuju od onih prirodnog plina, na njegov transport uvelike utječu temperatura, tlak i nečistoće prisutne u plinu pa je zbog toga tijekom transporta važna fazna transformacija.

Fazno ponašanje ugljikovog dioksida temelj je istraživanja transporta zato što će pri različitim temperaturama i tlakovima ugljikov dioksid biti u različitim faznim stanjima. Pri određivanju faznih stanja najvažnije je određivanje jednadžbe stanja, no trenutno ne postoji jedinstveno mišljenje znanstvenika koja bi jednadžba stanja najbolje opisivala ponašanje ugljikovog dioksida. King (1982) je predložio razmatranje utjecaja nečistoća te provjeru pouzdanosti jednadžbe stanja za neke specifične nečistoće koje mogu biti prisutne u sastavu ugljikovog dioksida. Li i Yan (2006) su predložili da se pouzdanost jednadžbe stanja eksperimentalno provjeri jer njezin izbor ima značajan utjecaj na dizajn cjevovoda. Seevam et al. (2008) koristili su Peng-Robinson-ovu jednadžbu za analizu utjecaja nečistoća na transport ugljikovog dioksida cjevovodima i utvrdili da nečistoće mogu utjecati na dizajn cjevovoda, snagu kompresora i pumpi. Postoje još i drugi znanstvenici koji su proučavali

jednadžbu stanja koja bi bila primjenjiva za ugljikov dioksid i svaki od njih je predložio različite jednadžbe što je dokaz da se prije analize faznog ponašanja mora analizirati kvaliteta plina. U Tablici 5-1 navedene su najčešće korištene jednadžbe stanja (Lu et al., 2020).

Tablica 5-1. Najčešće korištene jednadžbe stanja (Lu et al., 2020)

Redlich-Kwong (RK)	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m V_m + b\sqrt{T}}$	(5-1)
Soave-Redlich-Kwong (SRK)	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{aT}{V_m V_m + b}$	(5-2)
Peng-Robinson (PR)	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m V_m + b + bV_m - b}$	(5-3)
Van der Waals (vdW)	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$	(5-4)

gdje su:

p- tlak plina (Pa)

R- opća plinska konstanta (J/molK)

T- temperatura (K)

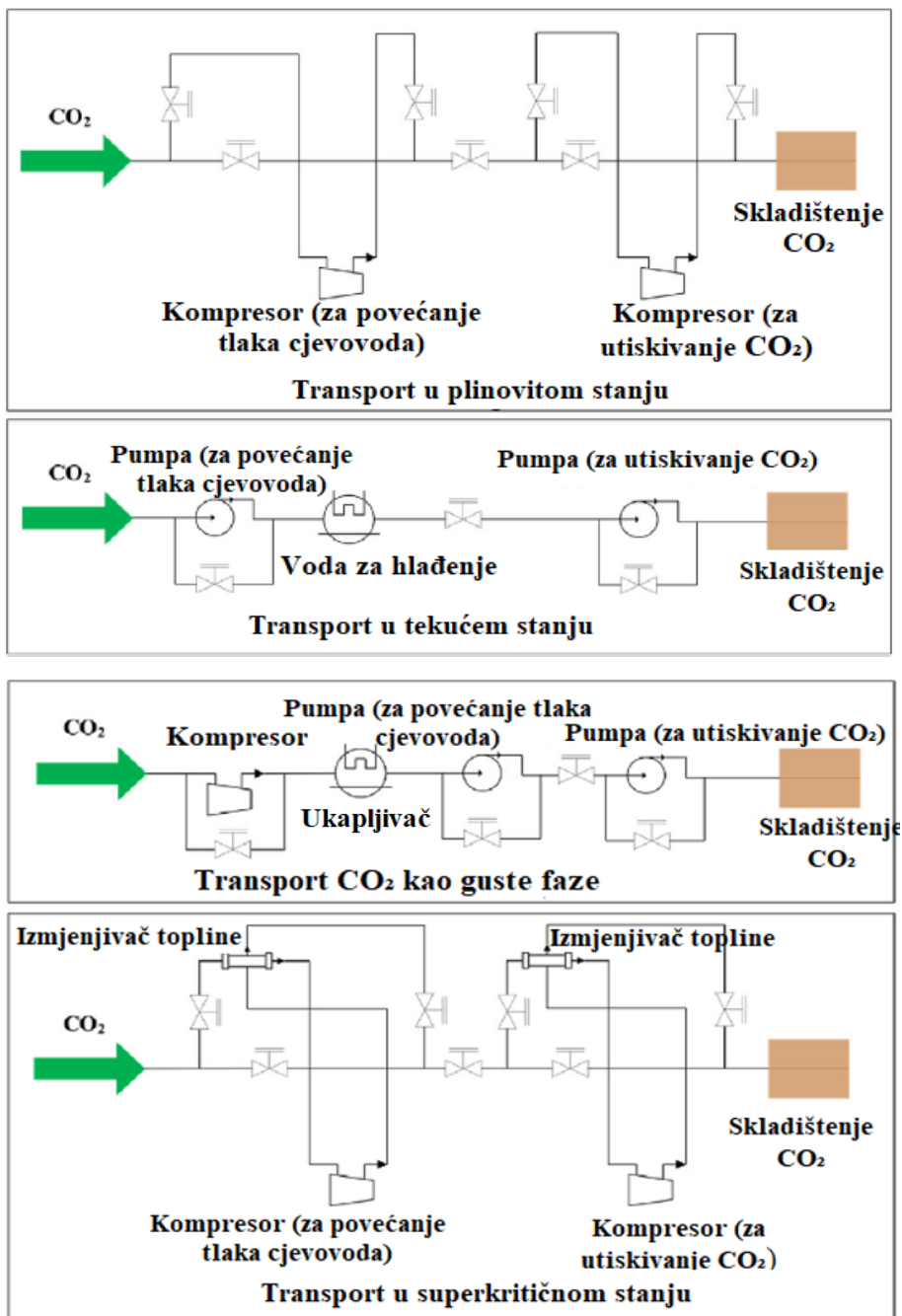
V_m - molarni volumen (m^3/mol)

b- konstanta, uzima u obzir volumen molekula

a- konstanta, uzima u obzir privlačne sile među molekulama

Kao što je prikazano na Slici 5-3 ugljikov dioksid tijekom transporta može biti u plinovitom, tekućem, superkričnom i u tzv. *dense-phase* stanju. Mnogi znanstvenici provodili su različita istraživanja o transportu ugljikovog dioksida ovisno o stanju u kojem se transportira. Yu et al. (2009) su zaključili da je pad tlaka tijekom transporta ugljikovog dioksida u superkričnom stanju veći od pada tlaka tijekom transporta u tekućem i tzv. *dense-phase* stanju. Wang et al. (2016) simulirali su transport ugljikovog dioksida u različitim agregatnim stanjima i proveli su analizu osjetljivosti. U uvjetima transporta u plinovitom stanju, što je niža temperatura na ulazu u cjevovod, to je veći pad tlaka u cjevovodu. Temperatura okoline također ima značajan utjecaj na pad tlaka u cjevovodu što je viša temperatura okoline, veći je i pad tlaka. Kada se ugljikov dioksid transportira u tzv. *dense-phase* stanju, učinak temperature plina na ulazu u cjevovod na pad tlaka je mali, a na

pad temperature velik. S povećanjem transportne udaljenosti, utjecaj temperature okoline na tlak u cjevovodu raste. Prilikom transporta ugljikovog dioksida u superkričnom stanju, utjecaj temperature plina na ulazu u cjevovod na tlak je mali. Međutim, tijekom transporta temperatura u cjevovodu se brzo smanjuje, tako da će se fazni prijelaz dogoditi na kraćoj udaljenosti (Lu et al., 2020).



Slika 5-3. Dijagrami toka za slučajeve transporta ugljikovog dioksida u različitim faznim stanjima (Lu et al., 2020)

Transport ugljikovog dioksida u različitim faznim stanjima ima svoje zahtjeve, prednosti, i nedostatke. Prilikom transporta ugljikovog dioksida u plinovitom stanju, tlak tijekom transporta ne smije premašiti vrijednost kritičnog tlaka kako bi se izbjegla promjena faznog stanja. Prednost transporta ugljikovog dioksida u plinovitom stanju je mogućnost korištenja cjevovoda izrađenih od manje kvalitetnih materijala. S druge strane, nedostatak je transport malog volumena plina što se negativno odražava i na ekonomičnost transporta. Zato se cjevovodi slabije kvalitete u smislu čvrstoće materijala koriste za transport manje količine ugljikovog dioksida na kraće udaljenosti i u gušće naseljenim mjestima. Isto vrijedi i za transport ugljikovog dioksida u tekućem stanju, no u tom slučaju treba strogo kontrolirati temperaturu kako bi se izbjegao prijelaz ugljikovog dioksida u plinovito ili kruto stanje. Prednost transporta ugljikovog dioksida u tekućem stanju je to što su vrijednosti trenja, viskoznosti i gustoće male što je pogodno za transport, ali se javlja visoki tlak para koji može negativno utjecati na transport. Kod transporta ugljikovog dioksida u tzv. *dense-phase* stanju važno je da temperatura transporta bude malo niža od kritične temperature te da se raspon tlaka ne mijenja. Investicijska ulaganja u transport su manja nego kod prva dva slučaja, a transport ugljikovog dioksida u tzv. *dense-phase* stanju je pogodan za transport velike količine plina na velike udaljenosti u slabije naseljenim područjima. Isto vrijedi i za transport ugljikovog dioksida u superkritičnom stanju. Transport ugljikovog dioksida u superkritičnim uvjetima je najekonomičniji, ali se zbog promjena tlaka i temperature, iz ugljikovog dioksida mogu izdvojiti mnoge nečistoće i formirati plinovitu fazu (Lu et al., 2020).

Kada se cjevovodom transportira ugljikov dioksid u plinovitoj fazi, tada se za povećanje tlaka koriste kompresori, a ako se transportira u tekućoj fazi, koriste se pumpe. Za cjevovode velike duljine treba duž trase cjevovoda postaviti nekoliko kompresorskih/pumpnih stanica. Na temelju prikupljenih podataka o transportu ugljikovog dioksida u SAD-u, Global CCS Institute prema duljini, količini transportiranog ugljikovog dioksida i početnoj snazi kompresora dijeli cjevovode u tri kategorije kako je prikazano u Tablici 5-2 (Lu et al., 2020).

Tablica 5-2. Duljina, količine transportiranog CO₂ i početna snaga kompresora za različite kategorije cjevovoda (Lu et al., 2020)

Parametar	Veliko	Srednje	Malo
Duljina (km)	657-808	116-380	1,9-97
Količina transportiranog CO ₂ (Mt/god.)	10-37	2,8-7,2	0,06-2
Početna snaga kompresora (MW)	43-68	15-17	0,2-8

Kod projektiranja cjevovoda za transport ugljikovog dioksida jedan od najvažnijih parametara je promjer cijevi jer određuje količine transportiranog plina, ali i visinu ulaganja u izgradnju cjevovoda. Općenito, što je promjer veći, investicija je veća. Osim već navedenih čimbenika, u obzir treba uzeti i tlak, volumni protok i režim protjecanja. Na investiciju također utječe i debljina stijenke cijevi. U Tablici 5-3 prikazano je nekoliko jednadžbi za proračun debljine stijenke. Jednadžba A je standardna jednadžba za izračun debljine stijenke cjevovoda. Jednadžba B uzima u obzir ukupnu dopuštenu koroziju (faktor CA). Posljednja jednadžba, C, razmatra učinke temperature (Lu et al., 2020).

Tablica 5-3. Jednadžbe za proračun debljine stijenke plinovoda (Lu et al., 2020)

A	$t = \frac{p_{max}D_o}{2SEF}$	(5-5)
B	$t = \frac{D_o + p_{max}}{2SFE} + CA$	(5-6)
C	$t = \frac{p_{max}D_o}{2SFL_fET_f}$	(5-7)

gdje su:

t- debljina stijenke (m)

p_{max}- maksimalni tlak (Pa)

D_o- vanjski promjer cjevovoda (m)

D_i- unutarnji promjer cjevovoda (m)

S- naprezanje cjevovoda do granice elastičnosti (Pa)

E- faktor uzdužnog spoja cijevi

F- konstrukcijski faktor

CA- ukupna dopuštena korozija (mm)

T_f - temperaturni faktor

L_f - faktor lokacije

Pri proračunu debljine stijenke treba uzeti u obzir fazno stanje transportiranog plina. Prema promjeru i debljini stijenke, cjevovodi se svrstavaju u tri kategorije kao što je prikazano u Tablici 5-4.

Tablica 5-4. Raspon promjera i debljine stijenke različitih kategorija cjevovoda (Lu et al., 2020)

Parametar	Veliko	Srednje	Malo
Promjer cijevi (mm)	600-921	305-508	152-270
Debljina stijenke (mm)	19-27	10-13	5,2-9,5

Tlak i temperatura u cjevovodu najvažniji su čimbenici tijekom transporta ugljikovog dioksida jer izravno određuju stanje u kojem se ugljikov dioksid transportira. Tijekom transporta, tlak i temperatura nisu konstantni već se mijenjaju unutar nekog raspona. Donja granica tlaka definirana je vrijednostima tlaka karakterističnim za zadržavanje ugljikovog dioksida u superkritičnom stanju dok je gornja granica bazirana na riziku i ekonomskoj opravdanosti. Donja granica temperature određuje se na temelju vanjske temperature zimi dok se gornja granica određuje na temelju izlazne temperature fluida iz pumpne stanice i transportnog limita vanjske cijevi obloženog dijela cjevovoda. Tablica 5-5 prikazuje raspon tlakova u cjevovodima za različite kategorije cjevovoda (Lu et al., 2020).

Tablica 5-5. Rasponi tlakova za različite kategorije cjevovoda (Lu et al., 2020)

Parametar	Veliko	Srednje	Malo
Max. tlak (MPa)	15,1-20,0	9,8-14,5	2,1-4,0
Min. tlak (MPa)	7,2-15,1	3,1-3,5	0,3-1,0

Trasa cjevovoda određena je izvorom proizvodnje i odredištem zbrinjavanja ugljikovog dioksida. To će odrediti ne samo duljinu cjevovoda, već i tlak, temperaturu i kvalitetu materijala cjevovoda. Cjevovodi velikih duljina često prolaze kroz različita područja u kojima će biti potrebna dodatna razmatranja, kao što je ekonomičnost. Cjevovod može prolaziti urbanim područjem, ali se u praksi takva područja izbjegavaju zbog povećanja

troškova i vremena izgradnje te rizika. Uz urbana područja, poželjno je izbjegavati područja sa strmim padinama, nestabilnim slojevima ili područja koja su seizmički aktivna. Treba izbjegavati i osjetljiva područja poput prirodnih rezervata zbog velikog rizika i velikih troškova u slučaju akcidenta. Jedan od preduvjeta izgradnje cjevovoda je dobivanje svih potrebnih dozvola što može činiti velik dio ukupnog troška izgradnje cjevovoda (Lu et al., 2020).

5.1.1. Sigurnost i rizik

Kao i kod naftovoda, plinovoda i vodovoda, studije rizika i sigurnosti neophodne su i za cjevovode kojima se transportira ugljikov dioksid. Ove studije su od iznimne važnosti za gusto naseljena područja jer ugljikov dioksid u slučaju propuštanja cjevovoda (budući da je gustoća ugljikovog dioksida veća od gustoće zraka) predstavlja prijetnju za ljude i životinje. Ugljikov dioksid se obično skladišti i transportira cjevovodima kao tekućina ili tzv. *dense-phase* pri kritičnom tlaku. Ako dođe do propuštanja cjevovoda, tlak padne na atmosferski, a tekućina u cjevovodu prelazi u plin. Zbog brzog širenja i Joule Thomson-ova efekta temperatura plina pada ispod nule, a plin koji istječe iz cjevovoda je hladan i predstavlja opasnost za ljudsko zdravlje, ali i za sigurnost cjevovoda (Capello et al., 2022).



Slika 5-4. Istjecanje CO₂ uslijed puknuća cjevovoda i smrzavanje uzrokovano Joule Thomson-ovim efektom (Capello et al., 2022)

Porter et al. (2015) predlagali su prihvatljivi sastav ugljikovog dioksida za transport cjevovodima ovisno o izvoru (industrijskom postrojenju koje ga emitira), kao i dozvoljeni raspon koncentracije nečistoća u sastavu tog plina. Zaključili su da se u sastavu izdvojenog („uhvaćenog“) ugljikovog dioksida mogu nalaziti kisik, voda, dušik, sumporovodik i druge nečistoće. Već su 2009. godine Bilio et al. zaključili da će navedene nečistoće prisutne u sastavu ugljikovog dioksida ugroziti čvrstoću cjevovoda i uzrokovati oštećenja poput krhkosti zbog djelovanja sumporovodika, puknuća cjevovoda, ubrzati razvoj korozije i sl. Molekule vodika prisutne u sastavu ugljikovog dioksida će smanjiti otpornost materijala na vlačna naprezanja i izvijanje, ali bi se ti problemi mogli izbjeći dodavanjem sumpora u sastav materijala za izradu cjevovoda što bi pak povećalo cijenu materijala za izradu cjevovoda. Nadalje, teško je obraditi plin da u njemu nema vode, a rezultat prisustva vode ugljikovog dioksida u cjevovodu je njegova korozija. Neki znanstvenici tvrde da isto vrijedi i za prisustvo sumporovodika u sastavu ugljikovog dioksida dok drugi tvrde da će se dogoditi upravo suprotno odnosno da će prisustvo sumporovodika usporiti koroziju cjevovoda. Neke studije su pokazale da transport ugljikovog dioksida u superkričnim uvjetima predstavlja učinkovito rješenje problema korozije cjevovoda. Prisustvo vode u plinu može rezultirati i nastankom hidrata koji mogu začepiti cjevovod i blokirati protok plina, ali znanstvenici tvrde da su uvjeti nastajanja hidrata kod prirodnog plina i ugljikovog dioksida vrlo slični. Zbog različitih teorija koje su znanstvenici predlagali, IPCC (engl. *Intergovernmental Panel on Climate Change*) definirao je kvalitetu ugljikovog dioksida za transport cjevovodima, uključujući i minimalni sadržaj vode u ugljikovom dioksidu, ali i ostalih nečistoća, kako je to prikazano u Tablici 5-6 (Lu et al.,2020).

Tablica 5-6. Propisana kvaliteta CO₂ za transport cjevovodom (Lu et al., 2020)

KOMPONENTA	ZAHTJEVI
CO ₂	> 95% mol
Voda	Bez slobodne vode (ne više od 0,4806 g/m ³ u plinovitoj fazi)
Ukupni sumpor	≤ 35 ppm
Dušik	< 4% mol
Sumporovodik	< 27,87 mg/m ³
Ugljikovodici	< 5% mol Temperatura rosišta veća od -28.9 °C
Kisik	< 13,08 mg/m ³
Glikol	< 4·10 ⁻⁵ L/m ³

5.1.2. Standardi

Formuliranje standarda u inženjerstvu je obično vrlo zahtjevno jer zahtijeva puno iskustva i istraživanja. U području transporta ugljikovog dioksida cjevovodima s obzirom na malu duljinu cjevovoda u usporedbi s naftovodima i plinovodima, ne postoji mnogo pripadajućih standarda. Tablica 5-7 prikazuje neke standarde i specifikacije cjevovoda za transport ugljikovog dioksida s tim da se većina kodova odnosi i na naftovode i na plinovode (Lu et al., 2020).

Tablica 5-7. Primarni standardi i specifikacije vezane uz cjevovode za transport ugljikovog dioksida (Lu et al., 2020)

Broj standarda	Najnovija verzija	Izdavač standarda	Dio koji se odnosi na cjevovode za transport CO₂	Opaske
DNVGL-RP-J202	2017	DNV	Projektiranje i korištenje plinovoda	
API RP 1160	2019	API	Upravljanje radom plinovoda	
DNV-RP-C203	2014	DNV	Projektiranje	
DNVGL-RP-F107	2019	DNV	Upravljanje radom plinovoda	
DNV-RP-F116	2015	DNV	Upravljanje radom plinovoda	
ISO13623	2017	ISO	Projektiranje i korištenje plinovoda	Uglavnom za plinovode i naftovode, poglavlja za projektiranje i korištenje CO ₂ cjevovoda dodana tek u ovoj verziji.
DNVGL-ST-F101	2017	DNV	Više aspekata	
ASME B31.4	2019	ASME	Projektiranje	
ISO 27913	2016	ISO	Više aspekata	
CSA Z662	2019	CSA Group	Upravljanje radom plinovoda	
49 CFR 195	2019	CFR	Više aspekata	Ovom uredbom su obuhvaćeni naftovodi i plinovodi.
SH/T 3202	2018	MIIT	Projektiranje	
ISO/TR 27915	2017	ISO	Propuštanje	
/	2010	Energy Institute	Projektiranje i korištenje plinovoda	
ASME B31.8	2018	ASME	Projektiranje	

5.2. Transport ugljikovog dioksida brodovima

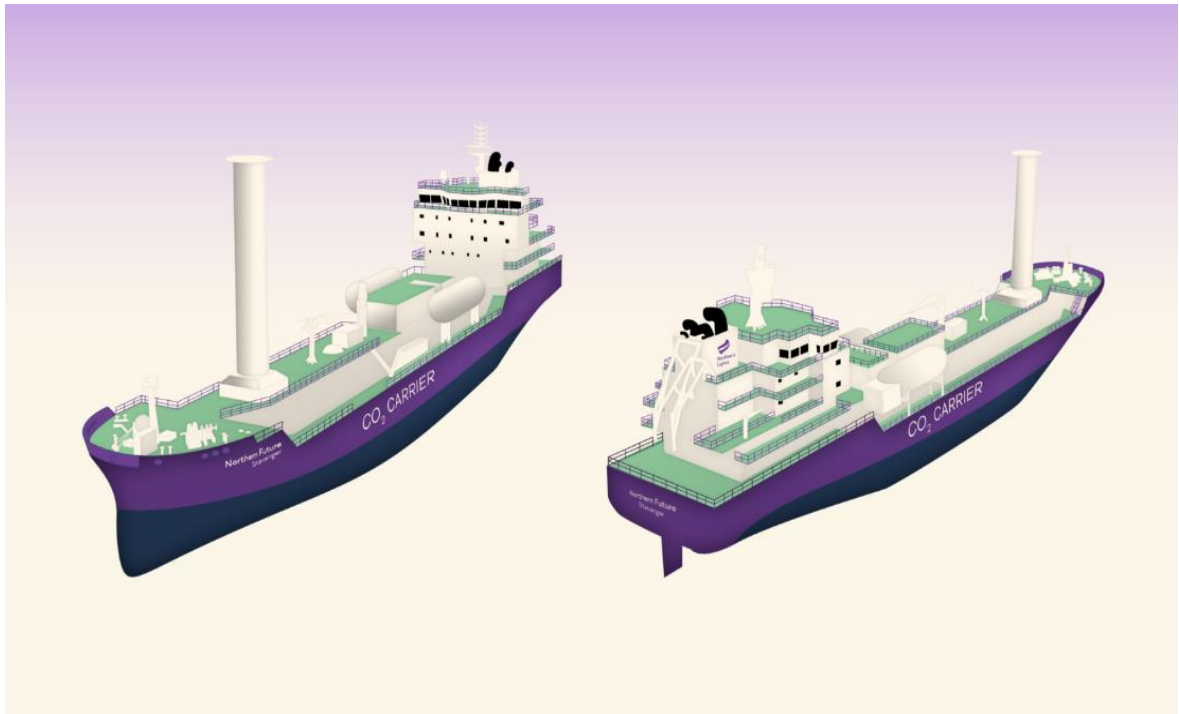
Transport ugljikovog dioksida brodovima još je uvijek nerazvijen. U svijetu postoje samo četiri mala broda koja se koriste u tu svrhu, ali su u Norveškoj i Japanu u tijeku projekti nabave/izgradnje većih brodova koji će transportirati ugljikov dioksid i njima pridruženih postrojenja za ukapljivanje i međuskladištenje ugljikovog dioksida. Obično se brodovima transportira ugljikov dioksid koji se koristi u prehrambenoj industriji. To je obično ugljikov dioksid visoke kvalitete, odnosno visoke čistoće (Reyes-Lúa et al., 2021).

Za prijevoz ukapljenog plina postoje tri tipa spremnika. To su tlačni (engl. *pressure type*), niskotemperaturni (engl. *low temperature type*) i poluhlađeni (engl. *semi-refrigerated type*) spremnici. Tlačni tip je dizajniran na način da zadrži plin ili tekućinu pod tlakom koji se znatno razlikuje od tlaka okoline. U niskotemperaturnim spremnicima plin je uskladišten na vrlo niskoj temperaturi da održi plin u tekućem stanju pod atmosferskim tlakom. Brodovi s niskotemperaturnim spremnicima najčešće su veliki LPG (engl. *Liquefied Petroleum Gas*) i LNG brodovi (engl. *Liquefied Natural Gas*). U spremnicima poluhlađenog tipa vladaju temperatura i tlak potrebni da plin ostane u tekućem stanju. Pri atmosferskom tlaku, ugljikov dioksid je ovisno o temperaturi u plinovitom ili čvrstom stanju. Snižavanje temperature pri atmosferskom tlaku ne može uzrokovati ukapljivanje, već samo stvaranje "suhog leda" ili krutog ugljikovog dioksida. Tekući ugljikov dioksid postoji samo pri kombinaciji niske temperature i tlaka znatno iznad atmosferskog tlaka i zbog toga bi spremnik trebao biti tlačnog ili poluhlađenog tipa. Pri razmatranju konstrukcije brodova za prijevoz ugljikovog dioksida, razmatra se primjena iste tehnologije kao pri izgradnji brodova za prijevoz ukapljenog plina. Brodogradilišta koja grade LPG i LNG brodove mogu izgraditi i brodove za transport ugljikovog dioksida, a vrijeme izgradnje, ovisno o veličini broda, varira između jedne i dvije godine (Doctor et al., 2005).

Proces transporta ugljikovog dioksida brodovima odvija se u nekoliko koraka, a to su utovar, prijevoz do željene lokacije, istovar i povratak broda u luku. Tijekom utovara, tekući ugljikov dioksid prazni se iz privremenog spremnika i puni u spremnik broda pomoću posebno prilagođenih pumpi. Spremnik broda se prvo puni s plinovitim ugljikovim dioksidom kako bi se spriječilo zagađenje vlažnim zrakom i stvaranje suhog leda. Tijekom transporta do željene lokacije događa se prijelaz topline iz okoline kroz stijenku spremnika što izaziva isparavanje ugljikovog dioksida i povećanje tlaka u spremniku. Ispuštanje ugljikovog dioksida zajedno s ispušnim plinovima motora broda nije opasno, ali se tijekom ispuštanja ugljikov dioksid oslobađa u zrak i zagađuje ga. Zagađenje se može spriječiti

korištenjem rashladne jedinice za hvatanje i ukapljivanje isparenog ugljikovog dioksida koji se ispušta u atmosferu kroz ispušne plinove motora broda. Dolaskom broda na željenu lokaciju, tekući ugljikov dioksid se istovari, a volumen koji je zauzimaio tekući ugljikov dioksid zamjeni se sa suhim, plinovitim ugljikovim dioksidom tako da vlažan zrak ne zagađuje spremnik. Završna faza procesa transporta je povratak broda u luku, odnosno na pristanište na popravak ili redoviti pregled. Brod se ponovo priprema za utovar na način da se spremnik u potpunosti osuši, pročisti i napuni plinovitim ugljikovim dioksidom (Doctor et al., 2005).

U usporedbi s cjevovodima, transport ugljikovog dioksida brodovima je prihvatljiviji u smislu fleksibilnosti, npr. za projekte razvijene na način da se sastoje od nekoliko faza postoji mogućnost proširivanja flote brodova prema potrebama projekta. Brodovi osiguravaju mogućnost transporta do različitih mjesta skladištenja ovisno o troškovima i dostupnosti lokacije te su fleksibilni s obzirom na fluktuacije u volumenu transportiranog ugljikovog dioksida, Pri transportu cjevovodima fluktuacije imaju veći utjecaj na troškove transporta zato što promjer cjevovoda ovisi o režimu protjecanja zbog nelinearnog odnosa pada tlaka i masenog protoka što rezultira većim troškovima transporta (Orchard et al., 2021). Brodovi tipa barža mogu se izgraditi prema namjeni što znači da se može optimizirati dizajn broda i količina plina koja se transportira. Brodovi imaju brži razvojni ciklus, odnosno imaju kraće vrijeme izgradnje od cjevovoda. Northern Lights brodovi, prikazani na Slici 5-5, naručeni su u listopadu 2021. godine i očekuje se da će biti izgrađeni do sredine 2024. godine. Izrađuju se dva broda duljine 130 m i kapaciteta spremnika 7500 m³ koji će transportirati ukapljeni ugljikov dioksid do kopnenog skladišta. Oba broda posjeduju izolaciju za održavanje temperature kako bi ugljikov dioksid u spremnicima ostao u tekućem stanju. Zbog velike gustoće tekućeg ugljikovog dioksida, visokog tlaka u spremniku te zbog velikog promjera spremnika, u konstrukciji brodova koristi se posebna legura čelika visoke vlačne čvrstoće dok debljina stijenke spremnika iznosi 50 mm (Northern Lights, 2022). Prosječno vrijeme izgradnje barže je 26 mjeseci dok je vrijeme potrebno za izgradnju cjevovoda između jedne i četiri godine, ovisno o duljini cjevovoda i njegovoj složenosti (Reyes-Lúa et al., 2021).

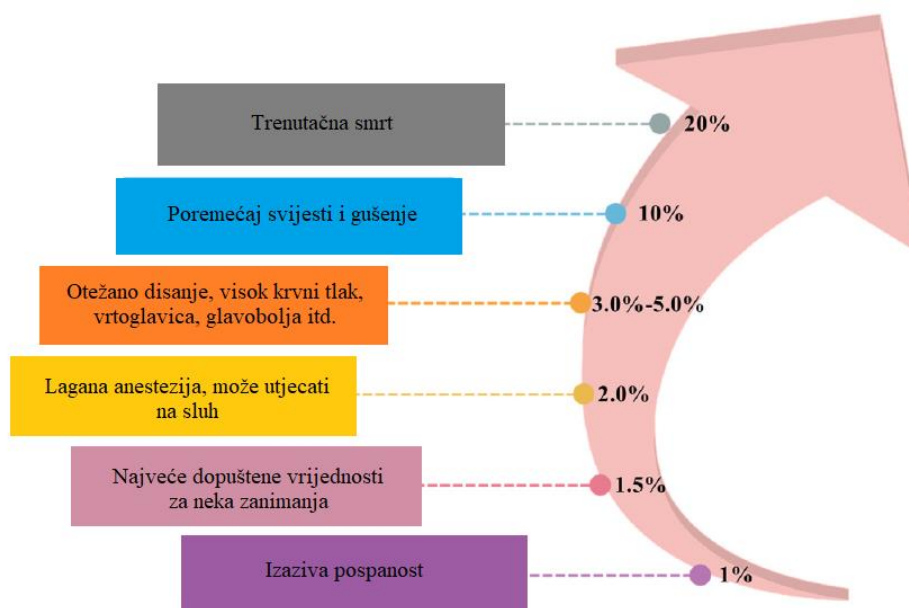


Slika 5-5. Brod za transport ugljikovog dioksida (Northern Lights, 2022)

5.2.1. Sigurnost i rizik

Brodovi za prijevoz ukapljenog prirodnog plina (engl. *Liquefied Natural Gas* – LNG) desetljećima plove svjetskim morima bez zabilježenih nesreća s teškim posljedicama. Opasnost od požara na brodovima za transport ugljikovog dioksida bitno je manja u odnosu na brodove za prijevoz ukapljenog plina. Međutim, u slučaju istjecanja ukapljenog ugljikovog dioksida iz spremnika postoji rizik za posadu broda zbog toga što pri velikim koncentracijama (5000 ppm) ugljikov dioksid djeluje kao zagušljivac. Taj rizik se može umanjiti primjenjivanjem visokih standarda prilikom projektiranja i izgradnje broda koji se već primjenjuju na LPG tankerima. Ukoliko dođe do ispuštanja ugljikovog dioksida u okoliš, zbog njegovih različitih svojstava, neće biti dugoročnog štetnog utjecaja na okoliš kao u slučaju izljeva sirove nafte. Ugljikov dioksid se ponaša drugačije od LNG-a zato što tekući ugljikov dioksid nije hladan kao LNG, ali je puno gušći. U kontaktu s morskom vodom dolazi do stvaranja hidrata i leda, a razlike u temperaturi bi izazvale jake struje. Rizik se može svesti na najmanju mjeru pažljivim planiranjem rute i visokim standardima obuke posade (Doctor et al., 2005). Ugljikov dioksid nije zapaljiv tako da mnoge opasnosti koje se povezuju s prijevozom ukapljenih plinova nisu prisutne u ovom slučaju, ali su uz prijevoz ukapljenog ugljikovog dioksida vezane neke druge opasnosti koje se moraju uzeti u obzir prilikom transporta brodovima. Gušenje (nedostatak kisika) je stanje do kojeg dolazi kada u

zraku postoji dovoljno visoka koncentracija ugljikovog dioksida pri čemu zamjenjuje kisik do razine koja je opasna po život. Dokazano je da ugljikov dioksid predstavlja ozbiljnu prijetnju već pri koncentraciji od 15%. Ugljikov dioksid predstavlja opasnost i zbog svoje toksičnosti čije su koncentracije prikazane na Slici 5-6. Pri atmosferskom tlaku gustoća ugljikovog dioksida je oko 1,5 puta veća od gustoće zraka i kao rezultat toga nakuplja se u nižim dijelovima poput jama ili udubljenja u tlu kada se dogodi oštećenje cjevovoda ili broda. Ukoliko se u nižim dijelovima nakupi ugljikov dioksid u velikoj koncentraciji može doći do gušenja zbog tendencije ugljikovog dioksida da se brzo rasprši (Capello et al., 2022).



Slika 5-6. Štetnost različitih koncentracija CO₂ na ljudsko zdravlje (Lu et al., 2020)

Stvaranje hidrata i suhog leda je od posebne važnosti kod transporta ugljikovog dioksida pri nižim tlakovima blizu trojne točke jer mogu uzrokovati začepjenje cijevi i ventila, ali i povećanje tlaka u istima. Prilikom transporta ugljikovog dioksida brodovima dolazi do pljuskanja tekućeg ugljikovog dioksida u djelomično napunjenom spremniku, a istovremeno s vanjske strane na spremnik djeluju valovi što predstavlja problem u smislu stabilizacije broda te se zbog toga ugrađuju uređaji za ublažavanje pljuskanja. Visoka ili niska temperatura mogu utjecati na oštećenje materijala broda ili spremnika. Pri temperaturama do -60 °C za proizvodnju spremnika koriste se sitnozrnati čelici, a pri još nižim temperaturama 3,5% Ni čelik. Važno je da oprema bude dizajnirana tako da može podnijeti skupljanje ili širenje materijala kao posljedice temperaturnih promjena (Reyes-Lúa et al., 2021).

6. UTISKIVANJE UGLJIKOVOG DIOKSIDA NA NAFTNIM POLJIMA ŽUTICA I IVANIĆ S CILJEM POVEĆANJA ISCRPKA NAFTE

U Republici Hrvatskoj ugljikov dioksid se transportira jedino cjevovodima u okviru EOR projekta Ivanić i Žutica. Krajem prošlog stoljeća u Hrvatskoj su provedena različita laboratorijska istraživanja i ispitivanja na uzorcima stijena s 14 eksploatacijskih polja u Hrvatskoj i na temelju toga zaključeno je da su naftna polja Žutica i Ivanić idealna za primjenu naizmjeničnog utiskivanja vode i ugljikovog dioksida kako bi se povećao iscrpak nafte i plina. U razdoblju od 2001. godine do 2006. godine na jednom manjem dijelu polja Ivanić proveden je pilot projekt naizmjeničnog utiskivanja vode i ugljikovog dioksida. Rezultati su bili prihvatljivi zato što se kroz dva ciklusa utiskivanja iz dvije proizvodne bušotine dobilo 5000 m³ nafte (Novosel et al., 2020).

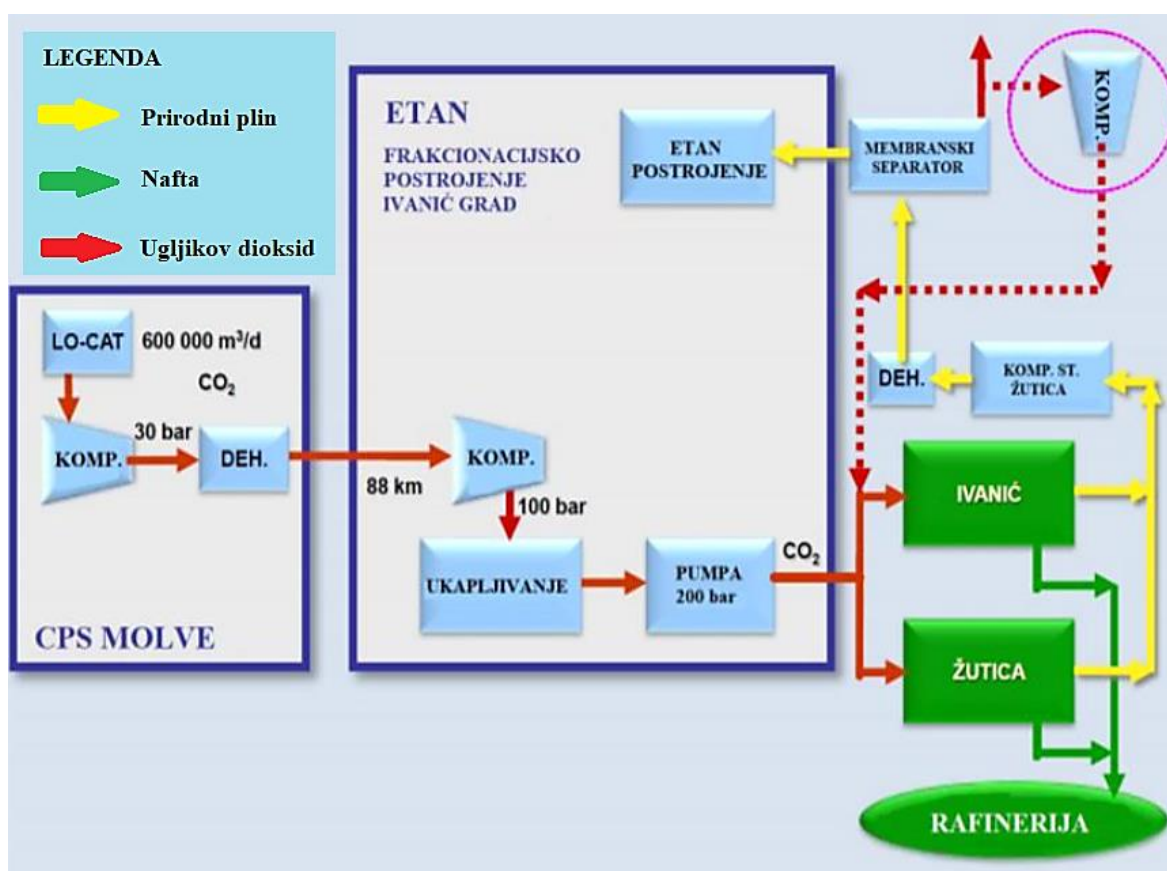
Važnost ovog projekta očituje se kroz povećanje gospodarske vrijednosti polja Ivanić i Žutica kao i kroz dodatnu proizvodnju od 360,4 tone nafte. S druge strane, ovaj projekt ima i značajnu ekološku vrijednost zbog smanjenja emisija ugljikovog dioksida koji u određenom vremenu ostaje trajno pohranjen u ležištima eksploatacijskih polja Žutica i Ivanić (MOLGROUP, 2017).

Sustav CO₂-EOR projekta na eksploatacijskim poljima Žutica i Ivanić prikazan je na Slici 6-1. Izgradnja cijelog sustava završena je 2014. godine, a sastoji se od tri procesne jedinice. Prvu procesnu jedinicu čini dehidracijska kolona i kompresorska stanica u sklopu Objekta za preradu plina Molve. Drugu procesnu jedinicu čini kompresorska stanica, sustav za ukapljivanje i pumpna stanica u sklopu Objekta za frakcionaciju Ivanić Grad (OFIG) i posljednji je sustav cjevovoda za transport ugljikovog dioksida od Objekta za frakcionaciju Ivanić Grad do utisnih bušotina na naftnim poljima Ivanić i Žutica. Ležišta prirodnog plina koja se nalaze u Podravini (Kalinovac, Molve, Gola, Stari Gradac) izvor su ugljikovog dioksida koji se koristi za utiskivanje u naftna ležišta Ivanić i Žutica. Prirodni plin se obrađuje na postrojenju Objekti za preradu plina Molve pri čemu se ugljikov dioksid izdvaja metodom apsorpcije 40-postotnom otopinom metildietanolamina. Sastav izdvojenog ugljikovog dioksida nalazi se u Tablici 6-1. Nakon što se izdvoji, komprimira se u tri koraka na tlak od 30 bara te dehidrira trietilenglikolom u dehidracijskoj koloni. Transport izdvojenog i pročišćenog ugljikovog dioksida odvija se plinovodom vanjskog promjera 0,508 m i duljine 88 km (MOLGROUP, 2017).

Tablica 6-1. Sastav izdvojenog ugljikovog dioksida (Novak, 2015)

SASTAV PLINA	MOLNI UDIO y_i (-)
Metan, CH ₄	0,00550
Etan, C ₂ H ₆	0,00040
Ugljikov dioksid, CO ₂	0,99370
Dušik, N ₂	0,00020
Sumporovodik, H ₂ S	0,00020

Na OFIG nalazi se kompresorska stanica, pumpna stanica i sustav za ukapljivanje ugljikovog dioksida. Cjevovodi za utiskivanje ugljikovog dioksida od kompresorske stanice u Ivanić Gradu do utisnih bušotina na eksploatacijskim poljima Žutica i Ivanić, duljine su preko 40 km. Nakon utiskivanja u ležište, dio utisnutog ugljikovog dioksida ponovo dolazi na površinu zajedno s proizvedenom naftom, izdvaja se u membranskom separatoru i ispušta u okoliš (Novosel et al., 2020). Dio procesa na Slici 6-1 označen crvenom crtkanom linijom nije zaživio u stvarnosti već označava mogućnost trajnog zbrinjavanja ugljikovog dioksida korištenog za potrebe opisanog EOR projekta.



Slika 6-1. Shema projekta EOR na naftnim poljima Ivanić i Žutica (MOLGROUP, 2017)

U razdoblju od 2014. do 2019. godine na eksploatacijskom polju Ivanić povećanje iscrpka iznosi 35% u odnosu na predviđenu proizvodnju bez EOR projekta. S druge strane, na eksploatacijskom polju Žutica povećanje iscrpka iznosi 77%, što znači da je proizvodnja na ovom polju povećana 5 puta. Ovi rezultati su postignuti tijekom utiskivanja 2,3 milijuna tona ugljikovog dioksida kroz vremensko razdoblje od 5 godina (Novosel et al., 2020).

7. ZAKLJUČAK

Cilj ovoga rada bio je prikazati i objasniti načine transporta ugljikovog dioksida s naglaskom na transport cjevovodima i brodovima. Najvažniji faktori pri transportu ugljikovog dioksida cjevovodima su tlak i temperatura zato što nečistoće koje sadrži ugljikov dioksid utječu na faznu ravnotežu. Cjevovodi kojima se transportira ugljikov dioksid slični su plinovodima za transport prirodnog plina, ali prilikom dizajna i konstrukcije treba uzeti u obzir posebne zahtjeve, npr. utjecaj nečistoća prisutni u sastavu ugljikovog dioksida na cjevovod, fazno stanje u kojem se transportira, stvaranje hidrata, korozija itd. U području sigurnosti i održavanja cjevovoda u budućnosti treba razviti sustave i metode procjene rizika cjevovoda koji transportiraju ugljikov dioksid, a prilikom akcidenta treba uzeti u obzir "ponašanje" ugljikovog dioksida i njegovu reakciju s okolinom. Nedostatak u području transporta ugljikovog dioksida je to što ne postoje posebni standardi za cjevovode koji su namijenjeni transportu ugljikovog dioksida, nego su standardi definirani istovremeno i za plinovode i naftovode. Jedan od glavnih izazova u razvoju cjevovoda za transport ugljikovog dioksida je odabir materijala zbog čega bi u budućnosti trebalo razvijati nove, visokokvalitetne materijale otporne na koroziju koji nisu skloni lomovima. Transport brodovima nudi fleksibilno rješenje za transport ugljikovog dioksida u smislu nižih ulaganja u usporedbi s cjevovodima posebno na velikim transportnim udaljenostima i za manje količine ugljikovog dioksida, uzimajući pritom u obzir da je vrijeme izgradnje brodova kraće. Transport ugljikovog dioksida brodovima ima sličnosti s transportom LPG-a koji se dugi niz godina prevozi brodovima, a standardi koji su definirani za LPG su prikladni i za prijevoz ugljikovog dioksida. Međutim, postoje i standardi koji su vezani isključivo uz transport ukapljenog ugljikovog dioksida. Određivanje najučinkovitijeg rješenja za transport ugljikovog dioksida ovisi o više čimbenika kao što su količina transportiranog plina, udaljenost do mjesta skladištenja, prisutnost nečistoća u plinu, stanje „uhvaćenog“ ugljikovog dioksida s izvora i sl.

8. LITERATURA

1. BILIO, M., BROWN, S., FAIRWEATHER, M., MAHGEREFTEH, H., 2009. CO₂ pipelines material and safety considerations. In: Hazards XXI: Process Safety and Environmental Protection in a Changing World, vol. 155. Institution of Chemical Engineers, pp. 423-429
2. CAPELLO, P., CLIFTON, A., CLUCAS, C., DOLEK, B., DUCLOS, P., FAOU, M., FLETCHER, D., TODD, J., METCALF, C., NEELE, F., REID, M., SENKEL, J., SIMPSON, J., STIGTER, H., CROWE, T., VERSTEELE, W., WONG, S., 2022. Network Technology. Guidance for CO₂ transport by ship. ZEP/CCSA Report.
3. DOCTOR, R., PALMER, A., COLEMAN, D., DAVISON, J., HENDRIKS, C., KAARSTAD, O., OZAKI, M., AUSTELL, M., PICHS-MADRUGA, R., TIMASHEV, S., 2005. Transport of CO₂. Cambridge University. METZ, B., DAVIDSON, O., CONINCK, H., LOOS, M., MEYER. L., 2005. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage.
4. FREUND, P., BACHU, S., SIMBECK, D., THAMBIMUTHU, K., GUPTA, M., 2005. Annex I. Properties of CO₂ and carbon-based fuels. Cambridge University. METZ, B., DAVIDSON, O., CONINCK, H., LOOS, M., MEYER. L., 2005. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage.
5. HEIDUG, W., LIPPONEN, J., MCCOY, S., BENOIT, P., 2015. Storing CO₂ through Enhanced Oil Recovery. Combining EOR with CO₂ storage (EOR+) for profit. International Energy Agency, France.
6. KING, G., 1982. CO₂ pipeline design: here are key design considerations for CO₂ pipelines. Oil Gas J. 80 (39), 219-222.
7. LI, H., YAN, J., 2006. Comparative study of equations of state for predicting phase equilibrium and volume properties of CO₂ and CO₂ mixtures. In: Proceedings of the 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Trondheim, Norway.
8. LU, H., MA, X., HUANG, K., FU, L., AZIMI, M., 2020. Carbon dioxide transport via pipelines: A systematic review. Journal of Cleaner Production. Volume 266, 2020, 121994.
9. NOVAK, K., 2015. Modeliranje površinskoga transporta i geološki aspekti skladištenja ugljikova dioksida u neogenska pješčenjačka ležišta Sjeverne Hrvatske

na primjeru polja Ivanić. Doktorski rad. Zagreb. Rudarsko – geološko – naftni fakultet.

10. NOVOSEL, D., BABIĆ, Đ., LEONARD, N., MIKULIĆ, S., JELIĆ-BALTA, J., 2020. Pet godina utiskivanja CO₂ za povećanje iscrpka nafte na polju Ivanić i Žutica – Iskustva i rezultati. *Nafta i Plin*. Vol. 40. No. 163. – 164./2020.
11. ORCHARD, K., HAY, M., OMBUDSTVEDT, I., SKAGESTAD, R., JOOS, M., NYSÆTER, G., SJØBRIS, C., GIMNWS-JARØY, A., DURUSUT, E., CRAIG, J., 2021. The Status and Challenges of CO₂ Shipping Infrastructures. 15th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, GHGT-15. Abu Dhabi, UAE.
12. PORTER, R.T., FAIRWEATHER, M., POURKASHANIAN, M., WOOLLEY, R.M., 2015. The range and level of impurities in CO₂ streams from different carbon capture sources. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 36, 161-174.
13. REYES-LÚA, A., ARELLANO, Y., TREU RØE, I., RYCROFT, L., WILDENBORG, T., JORDAL, K., 2021. CO₂ ship transport: Benefits for early movers and aspects to consider. 4th Report of the Thematic Working Group on: CO₂ Transport, Storage, and Networks. CCUS Projects Network. No. ENER/C2/2017-65/SI2.793333.
14. SEEVAM, P.N., RACE, J.M., DOWNIE, M.J., HOPKINS, P., 2008. Transporting the next generation of CO₂ for carbon, capture and storage: the impact of impurities on supercritical CO₂ pipelines. In: 2008 7th International Pipeline Conference. American Society of Mechanical Engineers Digital Collection, pp. 39-51.
15. WANG, D., ZHANG, Y.D., ADU, E., YANG, J.P., SHEN, Q.W., TIAN, L., WU, L.J., 2016. Influence of dense phase CO₂ pipeline transportation parameters. *International Journal of Heat and Technology* 34 (3), 479-484.
16. WITKOWSKI, A., MAJKUT, M., RULIK, S., 2014. Analysis of pipeline transportation systems for carbon dioxide sequestration. *Archives of thermodynamics*. Vol. 35 (2014), No. 1, 117–140.
17. YU, X., LI, Z., PAN, X., LI, Y., ZHENG, X., WANG, Y., 2009. Research on CO₂ supercritical transportation technology. *Nat. Gas. Ind.* 29 (12), 83-86.

WEB IZVORI:

18. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2023.

URL:<https://www.epa.gov/ghgemissions/sources-greenhouse-gas-emissions>

(28.04.2023.)

19. GLOBAL CCS INSTITUTE, 2022.
URL: <https://www.globalccsinstitute.com/resources/ccs-101-the-basics/> (29.04.2023.)
20. GREEN FACTS, 2022.
URL: <https://www.greenfacts.org/en/co2-capture-storage/index.htm#4> (27.04.2023.)
21. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2023.
URL: <https://www.iea.org/> (12.06.2023.)
22. MOLGROUP, 2017.
URL: https://molgroup.info/storage/documents/case_studies/climate_change/co2_eor_project_croatia_origin.pdf (16.05.2023.)
23. NORTHERN LIGHTS, 2022.
URL: <https://norlights.com/news/northern-lights-awards-ship-management-contract-to-k-line/> (10.05.2023.)

IZJAVA

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

Sara Kralj

Sara Kralj



KLASA: 602-01/23-01/27
URBROJ: 251-70-12-23-2
U Zagrebu, 28.06.2023.

Sara Kralj, studentica

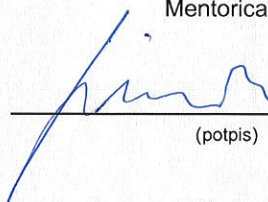
RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-01/23-01/27, URBROJ: 251-70-12-23-1 od 10.03.2023. priopćujemo vam temu završnog rada koja glasi:

TRANSPORT UGLJIKOVOG DIOKSIDA

Za mentoricu ovog završnog rada imenuje se u smislu Pravilnika o izradi i ocjeni završnog rada prof. dr. sc. Katarina Simon nastavnik Rudarsko-geološko-naftnog-fakulteta Sveučilišta u Zagrebu i komentoricu dr. sc. Katarina Žbulj.

Mentorica:

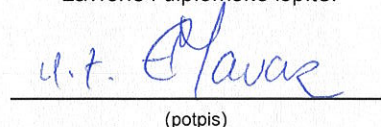


(potpis)

prof. dr. sc. Katarina Simon

(titula, ime i prezime)

Predsjednik povjerenstva za
završne i diplomske ispite:

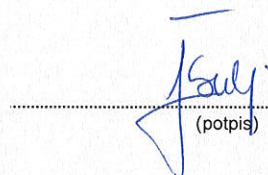


(potpis)

Izv.prof.dr.sc. Luka Perković

(titula, ime i prezime)

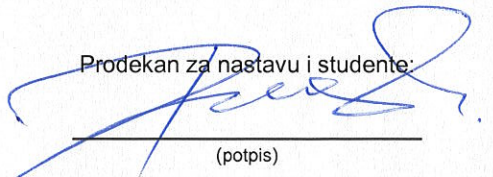
Prodekan za nastavu i studente:



(potpis)

dr. sc. Katarina Žbulj

(titula, ime i prezime)



(potpis)

Izv.prof.dr.sc. Borivoje
Pašić

(titula, ime i prezime)