

Rudarsko-geološko-naftni zbornik	Vol. 28	str. 9-22	Zagreb, 2014.
----------------------------------	---------	-----------	---------------

UDK 551.263/582(497.5)
UDC 551.263/582(497.5)

Rad priredjen iz prezentacije za znanstveni skup „Nekonvencionalna ležišta ugljikovodika – istraživački postupci i pridobivanje“, RGNF, 9. Svibnja, 2014, Zagreb

Language/Jezik: Hrvatski/Croatian

Pregledni rad
Review

GEOLOŠKO SKLADIŠTENJE UGLJIČNOG DIOKSIDA

GEOLOGICAL STORAGE OF CARBON DIOXIDE

IVA KOLENKOVIĆ¹, BRUNO SAFTIĆ¹

¹Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Pierottijeva 6, Zagreb, Hrvatska; e-mail: iva.kolenkovic@rgn.hr

Ključne riječi: geološko skladištenje ugljika, staklenički plinovi, prirodna ležišta ugljičnoga dioksida, povećanje iscrpka nafte iz ležišta, mehanizmi uzamčivanja,

Key words: carbon geological storage, greenhouse gases, natural accumulations of CO₂, enhanced oil recovery, trapping mechanisms,

Sažetak

Geološko skladištenje ugljičnog dioksida ključni je segment sustava za kaptiranje i skladištenje ugljika (engl. CCS – *Carbon Capture and Storage*) od kojeg se očekuje znatan doprinos globalnom smanjenju ispuštanja ovog stakleničkog plina u atmosferu, u prvom redu iz visoko razvijenih zemalja i onih koje se sad industrijaliziraju. Ovaj način iskorištavanja podzemlja je sasvim nov i mnogi se aspekti tek istražuju, a u ovom se preglednom radu nalazi prikaz najvažnijih recentnih rezultata, s kratkim osvrtima na situaciju u Republici Hrvatskoj. Pored mogućnosti izgradnje podzemnih skladišta ugljičnog dioksida u dubokim slojevima ugljena i kavernama u naslagama soli, te iskorištavanja utiskivanja CO₂ radi povećanja iscrpka nafte istovremeno i kao projekata za trajno uskladištenje zbog retencije dijela plina utisnutog u ležište, najveći se potencijal procjenjuje u iscrpljenim ležištima ugljikovodika sa znatno smanjenim tlakom, te u široko rasprostranjenim slojevima dubokih slanah vodonosnika koji se nalaze u gotovo svim sedimentnim bazenima.

Abstract

Carbon dioxide geological storage represents a key segment of the carbon capture and storage system (CCS) expected to significantly contribute to the reduction of its emissions, primarily in the developed countries and in those that are currently being industrialised. This approach to make use of the subsurface is entirely new meaning that several aspects are still in research phase. The paper gives a summary of the most important recent results with a short overview of the possibilities in the Republic of Croatia. One option is to construct underground carbon dioxide storage facilities in deep coal seams or salt caverns. Another would be to use the CO₂ in enhanced oil and gas recovery projects relying on the retention of the carbon dioxide in the deep reservoir because a portion of the injected gas is not going to be produced together with hydrocarbons. Finally, the greatest potential estimated lies in depleted hydrocarbon reservoirs with significantly reduced reservoir pressure, as well as in the large regional units – layers of deep saline aquifers that extend through almost all sedimentary basins.

1. Skladištenje ugljičnog dioksida kao mjera za smanjenje stakleničkih plinova u atmosferi

Prema Izvješćima IPCC-a (2001, 2007), ali i drugim autorima (Crowley, 2000; Stott et al., 2003) najveći utjecaj na klimatske promjene ima povećanje koncentracije stakleničkih plinova uslijed ljudske djelatnosti. To se prvenstveno odnosi na povećanje koncentracije ugljičnog dioksida u atmosferi. Ona je značajno narasla od početka Industrijske revolucije, kada je iznosila oko 280 ppm, dok danas iznosi gotovo 400 ppm, što je izravna posljedica sagorijevanja fosilnih goriva u svrhu generiranja električne energije, grijanja i transporta, te proizvodnje cementa (IPCC, 2007).

Smanjenje ispuštanja ugljičnog dioksida preduvjet je za stabiliziranje njegove koncentracije u atmosferi. Prema radu Pacala i Socolow (2004), to se može postići samo zajedničkom primjenom različitih mjera, uključujući povećanje energetske učinkovitosti i općenito učinkovitije gospodarenje energijom, povećanje uporabe obnovljivih izvora energije, povećanje prirodnog uklanjanja CO₂ iz atmosfere (sprječavanjem sječe šuma i pošumljavanjem), zamjenom ugljena prirodnim plinom tamo gdje je to moguće, te kaptiranjem i geološkim skladištenjem CO₂ (Pacala & Socolow, 2004).

Ugljični dioksid je moguće trajno uskladištiti na više načina: utiskivanjem u slojeve poroznih i propusnih stijena duboko u podzemlju, stvaranjem karbonatnih minerala na površini, te otapanjem u oceanima. Oceansko uskladištenje uključivalo bi utiskivanje CO₂ u ocean, obično na dubine veće od

3500 m. Naime, otapanje CO₂ iz atmosfere u vodama oceana prirodan je proces, no odvija se vrlo sporo. Na dubinama većim od 3500 m CO₂ je u tekućem stanju i ima veću gustoću od morske vode, pa tone na veće dubine gdje reagira s morskom vodom i stvara blato koje se skuplja na morskom dnu, te se zatim postupno otapa i dalje dispergira (Adams i Caldeira, 2008). Ideja o ovakvom načinu skladištenja CO₂ naišla je na snažan otpor nevladinih udruga za zaštitu okoliša, a i većina znanstvene javnosti nije sklona podržati planiranje takvog sustava. Problem predstavlja nesigurnost ovakvog načina skladištenja koja proizlazi iz mogućnosti pojave velikih podmorskih klizišta ili strujanja u oceanima koja bi u najgorem slučaju mogla dovesti do naglog oslobađanja ogromnih količina ugljičnog dioksida u atmosferu, što bi imalo katastrofalne posljedice. Osim toga, oceani i sad predstavljaju najveći prirodni stabilizator razine ugljičnog dioksida u atmosferi; gotovo trećina antropogenog ugljičnog dioksida ukloni se iz atmosfere otapanjem u oceanima (Sabine & Feely, 2007), a procjenjuje se da bi bez ovog učinka koncentracija CO₂ u atmosferi iznosila 450 ppmv (Doney et al., 2009). Smatra se da bi dodatno otapanje ugljičnog dioksida u oceanima moglo negativno utjecati na prirodne procese i kemijsku ravnotežu hidrosfere i atmosfere, odnosno da bi moglo dovesti do dodatnog sniženja pH vrijednosti oceana s još puno više nepredvidljivih posljedica, odnosno promjena uvjeta života autotrofnih i heterotrofnih organizama.

Uskladištenje vezanjem u karbonatne minerale (engl. *mineral carbonation*) uključuje reakciju CO₂ sa silikatnim mineralima koji sadrže magnezij i kalcij što rezultira stvaranjem stabilnih karbonatnih minerala - magnezita ili kalcita (Haywood et al., 2001; Oelkers et al., 2008). Prednost ovakvog načina skladištenja proizlazi iz činjenice da su ovi minerali stabilni tijekom geološkog vremena, što značajno smanjuje rizik od kasnijeg oslobađanja CO₂ u atmosferu. Ovim se postupkom oponaša prirodni egzogeni proces trošenja stijena. U okviru industrijskog procesa to uključuje iskapanje i drobljenje stijena koje sadrže Mg- i Ca-silikatne minerale, te odlaganje velikih količina karbonatnih minerala koji nastaju kao krajnji produkt ovog postupka. Takav krajnji produkt može se koristiti kao građevni materijal, kao aditiv betonu ili papiru, ili pak dodatak tlu s ciljem poboljšanja njegove pH-vrijednosti i fertilnosti (Oelkers & Cole, 2008), čime bi se donekle ublažila financijska zahtjevnost projekata uskladištenja CO₂ vezanjem u karbonatne minerale. Ovaj način uklanjanja ugljičnog dioksida iz atmosfere za sada se ne razmatra kao praktična mogućnost prvenstveno jer se radi o skupom i sporom procesu. Naime, prema izračunima Gerdemanna et al. (2007), za ovakav postupak trebalo bi izdvojiti približno 54\$ po toni uskladištenog CO₂. Valja imati u vidu da bi za zbrinjavanje količine CO₂ koje dnevno ispušta jedna

elektrana na ugljen snage 1 GW trebalo iskopati, transportirati i usitniti 55000 tona stijene bogate Mg- i Ca-silikatnim mineralima (Gerdemann et al., 2007), a novonastali karbonatni materijal odgovarajuće odložiti ili iskoristiti. Osim toga, reakcije pretvaranja forsterita i anortita u interakciji sa CO₂ u magnezit, odnosno kalcit, su vrlo spore. Pri tome je reakcija otapanja silikata sporija nego reakcija taloženja karbonata. Stoga su provedena, i još se provode, brojna istraživanja koja imaju za cilj pronaći način da se ubrza otapanje silikata, pri čemu se čini da najviše rezultata daje povećanje temperature reakcije, drobljenje silikata te njihovo otapanje u kiselim otopinama (Huijgen et al. 2006). Dodatni problem ovog načina skladištenja ugljičnog dioksida predstavlja potreba za značajnom količinom energije koju je potrebno uložiti u eksploataciju i transport stijena bogatih silikatnim mineralima, kao i u transport i odlaganje novonastalih karbonatnih materijala. Velika dodatna energija rezultira i velikim emisijama, odnosno smanjenjem učinka same metode na ukupno smanjenje ispuštanja ugljičnog dioksida iz kaptiranih izvora.

Uskladištenje u jezerima ispod ledenih kapa prema Broeckeru (2008) je s geokemijskog aspekta izvedivo rješenje, no upitna je prihvatljivost u pogledu utjecaja na okoliš. U uvjetima tlaka i temperature koji prevladavaju ispod ledenih kapa, očekuje se da CO₂ zajedno s vodom formira klatrate koji će se skupljati na površini jezera. Klatrati predstavljaju spojeve u kojima razlikujemo dvije tvari: domaćina i gosta. Tvar domaćin (u ovom slučaju voda) tvori kavezastu strukturu u čije se šupljine ugrađuju molekule gosta (u ovom slučaju ugljičnog dioksida). Problem je što su promjene u polarnim područjima uslijed globalnog zatopljenja toliko brze da se na skladištenje ugljičnog dioksida u tim uvjetima i ne može gledati kao na trajno rješenje.

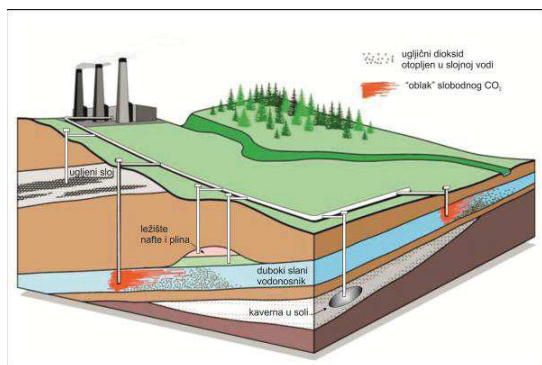
Prema posebnom izvješću IPCC-a (2005), geološko skladištenje ugljičnoga dioksida duboko u podzemlju pruža trajno rješenje za sniženje količine tog plina koja se ispušta u atmosferu. Koncept kaptiranja i geološkog skladištenja ugljičnoga dioksida uključuje izdvajanje CO₂ iz dimnih plinova i njegovo kaptiranje na velikim stacionarnim izvorima (npr. termoelektranama, cementarama, rafinerijama, postrojenjima za pročišćavanje prirodnog plina), siguran transport plina cjevovodima ili brodovima od izvora do mjesta uskladištenja (pri čemu bi se djelomice mogla iskoristiti postojeća infrastruktura), te njegovo utiskivanje u porozne i propusne stijene duboko u podzemlju.

2. Metode geološkog skladištenja ugljičnog dioksida

Koncept geološkog skladištenja ugljičnoga dioksida temelji se na dvije činjenice. Prvo, ugljični se dioksid već nalazi u podzemlju na raznim mjestima u Zemljinoj kori, gdje se nalaze prirodna

ležišta čistog CO₂ ili pomiješanog s ugljikovodicima i drugim plinovima. Ove akumulacije nastale su izdvajanjem plina uslijed djelovanja polaganih procesa u geološkoj prošlosti i postoje već milijunima godina. To znači da se ugljični dioksid zadržao u podzemlju tijekom geološkog vremena koje je neusporedivo duže od čega što čovječanstvo može izgraditi. Zato postoji mogućnost definiranja uvjeta u podzemlju u kojima će se moći prirodne procese vezanja ugljičnoga dioksida u podzemne zamke (tj. procese uzamčivanja) iskoristiti za trajno uskladištenje antropogenog CO₂. Druga važna činjenica je da se podzemlje već dugo istražuje i iskorištava, jer su u područjima slične geološke građe bila otkrivena prvo ležišta ugljena, zatim nafte i prirodnog plina, tako da već postoji metodologija i oprema za istraživanje geološke građe u dubini, a naravno i odgovarajuće znanje za tehničke operacije transporta i utiskivanja u podzemlje. Potrebno je samo usavršiti metodologiju za iskorištavanje „geoprostora“ u ovu svrhu i osigurati stabilne ekonomske uvjete za razvoj ove nove industrije.

Geološko uskladištenje ugljičnoga dioksida moguće je izvesti u različitim geološkim uvjetima unutar sedimentnih bazena: u iscrpljenim naftnim i plinskim ležištima, u naftnim ležištima u proizvodnji (operacije povećanja iscrpka primjenom ugljičnog dioksida kao istiskujućeg fluida), u slojevima ugljena (često povezano uz crpljenje metana, engl. *Enhanced Coal Bed Methane Recovery - ECBMR*), te u dubokim slanim vodonosnicima (Bachu, 2000; 2003). Osim toga, ugljični dioksid može se skladištiti i u kaverne u soli, unutar bazalta s razvijenom pukotinskom poroznošću, te u šejlove bogate organskom tvari. Mogućnosti geološkog skladištenja ugljičnoga dioksida prikazane su na slici 1.



Slika 1. Mogućnosti geološkog uskladištenja ugljičnoga dioksida (modificirano prema Bachu, 2003)

Figure 1. Possibilities for carbon dioxide geological storage (modified after Bachu, 2003)

Pri donošenju odluke o geološkom skladištenju ugljičnog dioksida i pri odabiru lokacije pogodne za izgradnju podzemnog skladišta ugljičnoga dioksida valja razmotriti niz kriterija. Podzemna skladišta trebaju imati dovoljan kapacitet i injektibilnost, biti prekrivena debelim nepropusnim pokrovnim nasla-

gama, te biti smještena u tektonski stabilnom području (IPCC, 2005). Prema Bachuu (2000) u prvoj fazi razmatranja, na razini bazena, treba uzeti u obzir geološke, hidrodinamičke i geotermalne kriterije, kao i naftonosni potencijal i stupanj istraženosti bazena, te ekonomske, društvene i političke kriterije.

Aktivna orogenetska područja nisu prikladna za skladištenje CO₂ jer su intenzivno borana i rasjedana. Područja štitova također su neprikladna, jer su izgrađena od kristalinskih stijena, odnosno, uz izuzetak već spomenutih bazaltnih stijena s razvijenom pukotinskom poroznošću, izostaju kolektorske stijene u koje bi se CO₂ mogao utiskivati (Bachu, 2000). Za skladištenje ugljičnog dioksida najpogodniji su sedimentni bazeni, jer sadrže porozne i propusne stijene, te ležišta ugljikovodika i ugljena.

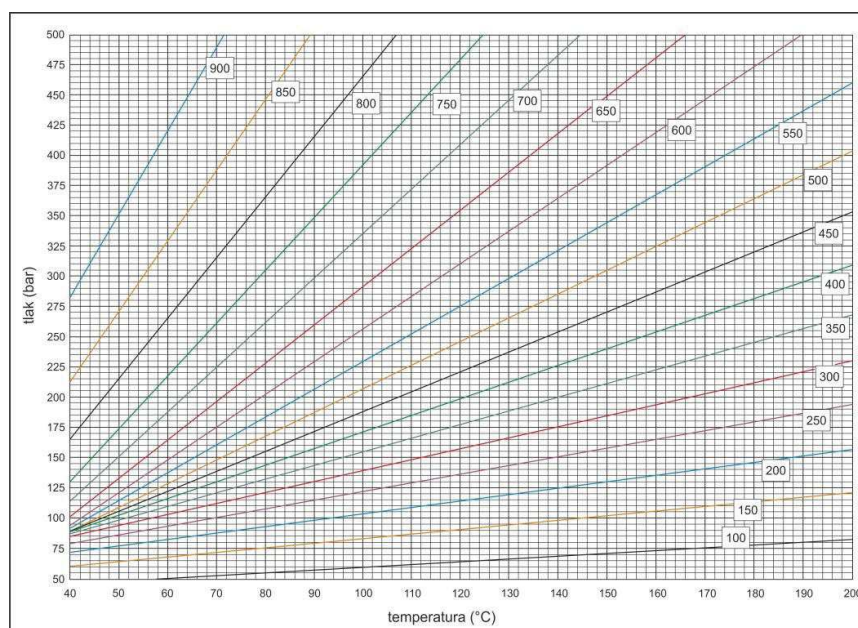
Uz ležišta ugljikovodika i ugljena često je vezan i smještaj termoelektrana na fosilna goriva, odnosno smještaj velikih industrijskih pogona koji predstavljaju stacionarne izvore CO₂ (Hitchon et al., 1999). Iz ekonomskih i sigurnosnih razloga poželjno je da izvor i skladište budu smješteni na što manjoj udaljenosti, pa je u tom smislu povoljno konstruirati podzemna skladišta ugljičnoga dioksida u blizini stacionarnih izvora.

Termički gradijent i gradijent tlaka u podzemlju izuzetno su važni parametri, jer o njima ovisi dubina slojeva ležišnih stijena koji će se razmatrati kao potencijalna podzemna skladišta. Zbog što boljeg iskorištavanja pornog prostora u tim stijenama, ali i iz sigurnosnih razloga, CO₂ se u podzemlje utiskuje u nadkritičnom stanju, jer mu je tada značajno povišena gustoća, te se zbog manje razlike u gustoći ugljičnog dioksida i vode smanjuje i djelovanje sile uzgona. Kritični tlak CO₂ iznosi približno 74 bara, a kritična temperatura oko 31°C (304,15K). Pretpostavi li se hidrostatski gradijent tlaka (aproksimirana vrijednost 10bar/100m), kritični tlak se dostiže na dubini većoj od 750 m, pa se ta dubina uzima za gornju dubinsku granicu podzemnih skladišta ugljičnoga dioksida. Ukoliko se utiskivanje vrši u području s umjerenom klimom (srednja godišnja temperatura oko 10°C) i prosječnim geotermalnim gradijentom (2-3°C/100m), na dubini od 750 m bit će dostignuta i kritična temperatura. Pretpostavljajući jednak gradijent tlaka, utiskivanje je povoljnije vršiti u bazene s nižim geotermalnim gradijentom, jer porast temperature iznad kritične temperature, za isti tlak, rezultira nižom gustoćom CO₂, kako je prikazano na dijagramu ovisnosti gustoće ugljičnog dioksida o tlaku i temperaturi (slika 2). Dijagram je konstruiran prema vrijednostima izračunatima na temelju jednadžbe stanja plina, kako su je postavili Span i Wagner (1996).

Bitan kriterij je tlak vode u porama stijene u koju se vrši utiskivanje. Naime, osim u dubokim slanim vodonosnicima, voda se nalazi u dubokom podzemlju uz naftu i plin u ležištima te ispunjava pore u ugljenim slojevima. U slučaju da je tlak blizak hidrostatskom, idealno mjesto utiskivanja bilo bi u

području gdje se vrši prihranjivanje podzemnom vodom, kako bi se produžio put kretanja i vrijeme zadržavanja ugljičnog dioksida unutar dubokog slanog vodonosnika (Bachu, 2000). Ovisno prvenstveno o građi sedimentnog bazena, u određenim uvjetima gradijent tlaka može biti viši ili niži od hidrostatskog. U tom slučaju utiskivanje je povoljnije vršiti u ležišta koja imaju tlak niži od hidrostatskog,

jer je utiskivanje u takva ležišta jednostavnije i sigurnije zbog izostanka drastičnog povećanja tlaka u blizini utisnih bušotina. Posebice je povoljan slučaj kada stijena sadrži konatnu vodu, izoliranu od meteorske vode, koja teče iznimno malim brzinama (<1 cm/god.), što rezultira dugim vremenom zadržavanja ugljičnog dioksida hidrodinamičkim uzamčivanjem (Bachu, 2000).



Slika 2. Ovisnost gustoće CO₂ (kg/m³) o tlaku (bar) i temperaturi (°C) (Vulin, 2010, prema Span & Wagner, 1996)

Figure 2. Density of CO₂ (kg/m³) as a function of pressure (bar) and temperature (°C) (Vulin, 2010, after Span & Wagner, 1996).

Pri utiskivanju CO₂ treba naći ravnotežu između povećanja učinkovitosti i kapaciteta podzemnog skladišta i sniženja troškova bušenja, kompresije i utiskivanja CO₂. Učinkovitost uskladištenja CO₂ u podzemlju raste s porastom gustoće CO₂. Sigurnost skladištenja također raste s povećanjem gustoće, zbog sniženja sile uzgona. Utiskivanje u plitka ležišta neučinkovito je zbog male gustoće CO₂, dok utiskivanje u formacije smještene na velikim dubinama rezultira znatno većim operacijskim troškovima, što može biti praćeno nedovoljnim povećanjem kapaciteta (Bachu, 2003).

U sedimentnim bazenima u kojima nisu otkrivena ležišta nafte i plina, mogućnost uskladištenja ograničena je na ležišta ugljena i duboke slane vodonosnike. Za primjenu koncepta geološkog skladištenja ugljičnoga dioksida u neistraženim je bazenima osobito nepovoljan nedostatak informacija o geološkoj građi i hidrogeološkim uvjetima u dubini, a uvjetno nepovoljno je i nepostojanje infrastrukture (Bachu, 2000). Iz tih razloga, za skladištenje CO₂ daleko su povoljniji dobro istraženi bazeni u kojima se ležišta ugljikovodika eksploatiraju tijekom dužeg vremena, odnosno oni za koje postoji razmjerno

veliki broj podataka o građi podzemlja. Uz to, tu su i iscrpljena ležišta ugljikovodika koja bi se mogla opremiti kao prva podzemna skladišta ugljičnog dioksida.

2.1. Prirodna ležišta ugljičnog dioksida

Poznato je da se ugljični dioksid prirodno pojavljuje u podzemlju, gdje nastaje kao posljedica geoloških procesa, te se nakuplja u određenim uvjetima, slično akumulacijama ugljikovodika. Upravo ta prirodna ležišta ugljičnog dioksida smatraju se dokazom da je ugljični dioksid moguće trajno uskladištiti u podzemlju (Holloway & Savage, 1993). U povoljnim uvjetima građe podzemlja ugljični se dioksid nalazi u sigurnim zamkama, ali može biti i samo djelomično zadržan u dinamičkim uvjetima kad polagano migrira iz podzemlja prema površini.

Značajne količine CO₂ koje nastaju u geosferi posljedica su otplinjavanja magme do kojeg dolazi uslijed pada tlaka pri migraciji magme prema površini (Holloway et al., 2007). Većina tako nastalog CO₂ kreće se prema površini Zemlje i biva ispuštena u atmosferu kroz vulkane ili hidrotermalne

izvore, no dio može biti i zadržan u podzemlju, ovisno o građi sedimentnih bazena (Baines & Worden, 2004). Ugljični dioksid u podzemlju može nastati i kao rezultat metamorfoze karbonatnih stijena, najčešće uslijed kontakta s intruzijama magme ili u zonama subdukcije, ali i termalnom alteracijom ugljena i organske tvari, biodegradacijom nafte i prirodnog plina i otapanjem karbonatnih stijena (Wycherley et al., 1999; Holloway et al., 2007).

Primjeri prirodnih akumulacija CO₂ poznati su u Europi, SAD-u i Australiji. U hrvatskom dijelu Panonskog bazenskog sustava, visoki sadržaj ugljičnog dioksida prisutan je u plinskim ležištima na poljima u zapadnom dijelu Dravske depresije – Molve, Kalinovac, Gola Duboka i Stari Gradac. Iz ležišta na tim poljima do sada je ukupno iscrpljeno $6,426 \cdot 10^9$ m³ CO₂. Na temelju ispitivanja izotopa ugljika u ugljičnom dioksidu iz ležišta polja Molve (vrijednost $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ kreće se od -0,30 do -3,02 ‰, s izuzetkom plina proizvedenog na bušotini Molve-29, u kojemu je određena vrijednost $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ od -7,03 ‰), Barić et al. (1995*) zaključuju da je ugljični dioksid anorganskog podrijetla, odnosno da je nastao termičkom destrukcijom karbonatnih minerala. Ovi procesi odvijaju se na temperaturama višim od 150°C. U uvjetima povišene temperature karbonatni minerali postaju termodinamički nestabilni, a visoki tlak dodatno povećava otapanje karbonata. Prisutnost magnezija značajno ubrzava reakciju (Barker & Takach, 1992). Visok udio ugljičnog dioksida registriran je i u ležištima polja Vučkovec, Vukanovec i Zebanec (iz ležišta polja Zebanec do 2005. godine proizvedeno je ukupno $46,7 \cdot 10^6$ m³ CO₂; INA, 2005), a jedno ležište čistog CO₂ otkriveno je u gornjomiocenskim pješčenjacima polja Šandrovec u Bjelovarskoj uleknini. Ovo je bitno jer posredno dokumentira da je i u južnom dijelu Panonskog bazena moguće trajno zadržavanje ugljičnog dioksida u podzemlju, a osim toga, već je stečeno određeno iskustvo u radu s takvim ležištima, pa tako i u njegovom izdvajanju iz plinskih smjesa, te u transportu.

2.2. Skladištenje CO₂ pri operacijama povećanja iscrpka nafte i plina

Ugljični dioksid se kao istiskujući fluid pri operacijama povećanja iscrpka nafte i plina (engl. *Enhanced Oil Recovery - EOR* i *Enhanced Gas Recovery - EGR*) u SAD-u koristi već nekoliko desetljeća. Prve laboratorijske metode vezane za ispitivanja korištenja ugljičnog dioksida kako bi se povećao iscrpak nafte razvijane su tijekom 1950-ih godina (Poettmann, 1951; Beeson i Orloff, 1958; Holm, 1959). Pri ovim je operacijama utiskivanje vršeno na način koji je omogućavao maksimalno povećanje iscrpka, dok se danas razvijaju projekti kod kojih se sve više pažnje polaže na zadržavanje

ugljičnog dioksida u ležištu (primjerice, u ležištima polja Weyburn u Kanadi; Wilson i Monea, 2004).

Pozitivni učinci ugljičnog dioksida na povećanje iscrpka nafte uključuju sljedeće procese: smanjenje viskoznosti nafte, povećanje obujma nafte (bubrenje nafte), isparavanje nafte, povećanje propusnosti ležišne stijene, promjenu močivosti stijena i djelovanje režima otopljenog plina (Sečen, 2006).

Ugljični dioksid koji se otapa u nafti značajno smanjuje njezinu viskoznost, čak do sto puta. Ovo vrijedi i za teške nafte, čak i ako nisu mješljive s CO₂ (zbog preniskog tlaka). Naime, utjecaj CO₂ na smanjenje viskoznosti je veći za viskoznije nafte. Osim što snižava viskoznost nafte, ugljični dioksid otapanjem u vodi povećava viskoznost vode, što ima pozitivan utjecaj na koeficijent pokretljivosti i rezultira porastom koeficijenta obuhvata ležišta istiskujućim fluidima.

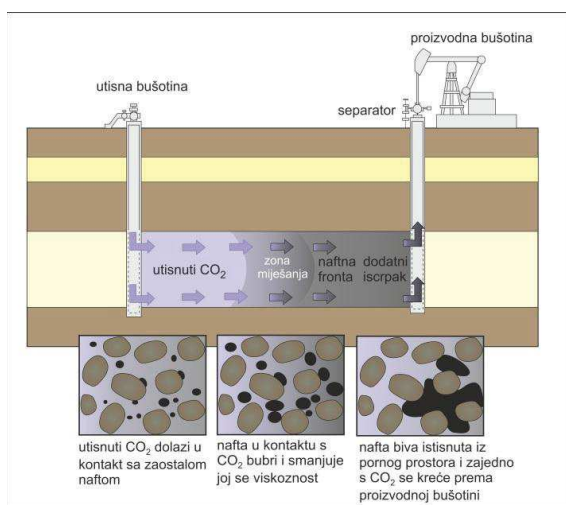
Otapanje CO₂ u nafti izaziva povećanje njezina volumena za 10 do 40%, ovisno o tlaku i temperaturi. Povećanje obujma nafte predstavlja značajan doprinos u povećanju njena konačnog iscrpka (Sečen, 2006). Pri otapanju ugljičnog dioksida u slojnoj vodi dolazi do stvaranja ugljične kiseline. Holm i Josendal (1974) navode da nastala ugljična kiselina povećava propusnost otapanjem karbonata i stabilizirajućim djelovanjem na glinene čestice do kojeg dolazi uslijed promjene pH vrijednosti. Ipak, ostaje pitanje dinamike tih procesa. Naime, reakcije ugljičnog dioksida i slojne vode te minerala ležišnih stijena ovisе o kemijskom sastavu slojne vode, o mineralnom sastavu stijena vodonosnika, te o temperaturi i tlaku. Prema Xu et al. (2003), za geokemijske reakcije otapanja karbonata i precipitacije novih minerala iz otopine potrebne su tisuće godina.

U uvjetima dinamičke mješljivosti CO₂ pokazuje svojstva slična svojstvima ugljikovodika od C₂ do C₆. Njegovo djelovanje značajno smanjuje djelovanje kapilarnih sila. Ukoliko se CO₂ koristi kao mješljivi istiskivajući fluid, može biti istisnuto i više od 95% nafte u kontaktu s CO₂ (Holm i O'Brien, 1986). Tlak pri kojem ugljični dioksid istiskuje naftu u uvjetima miješanja naziva se minimalni tlak mješljivosti. Ovaj tlak je ovisan o ležišnoj temperaturi, te o sastavu nafte, odnosno o API-gustoći, molekularnoj težini, sadržaju ugljikovodičnih komponenata C₅ do C₃₀, ali i o značajkama teške frakcije (Holm i Josendal, 1982).

Mehanizam kojim CO₂ istiskuje naftu u uvjetima miješanja je ekstrakcija ugljikovodične frakcije iz ležišne nafte. To je frakcija C₅ – C₂₀ prema Sečenu (2006), a prema Holmu i Josendalu (1974; 1982) to je frakcija C₅ – C₃₀. Pri tome plinska faza postaje sve gušća i po sastavu sličnija nafti, te se stvara zona miješanja ugljičnog dioksida i nafte. Smjesa u zoni miješanja ima takav sastav i gustoću da djeluje kao otapalo za naftu. Kretanjem zone miješanja kroz ležište, istiskivanje nafte prema proizvodnim bušotinama odvija se uslijed smanjenja međupovršinske napetosti. Shematski prikaz djelovanja ugljičnog

dioksida kao istiskujućeg fluida pri operacijama povećanja iscrpka dan je slikom 3.

Jedan od glavnih problema pri istiskivanju nafte ugljičnim dioksidom je njegova velika pokretljivost. Razmjerno mala gustoća i viskoznost CO₂ u usporedbi s naftom u ležištu, odnosno značajna razlika u pokretljivosti između ugljičnog dioksida i nafte, uzrokuju prstolike prodore CO₂ prema proizvodnim bušotinama, pri čemu su preferirani putovi uvjetovani heterogenostima ležišta (Stern, 1991).



Slika 3. Shematski prikaz djelovanja ugljičnog dioksida na povećanje iscrpka nafte iz ležišta (modificirano prema IPCC, 2005)

Figure 3. Schematic depiction of CO₂ effecting additional oil production from the reservoir (modified after IPCC, 2005)

U svrhu sprječavanja ovih negativnih učinaka provode se mjere poboljšanja koeficijenta obuhvata ležišta istiskivanjem. One obuhvaćaju: instalaciju bušotinskih pakera i tehnike perforiranja, privremena zatvaranja proizvodnih bušotina s ciljem reguliranja toka, naizmjenično utiskivanje ugljičnog dioksida i vode (engl. *Water-Alternating-Gas – WAG*), te utiskivanje pjene (otopine koje sadrže površinski aktivne tvari) i koriste se za kontrolu mobilnosti utisnutog plina) zajedno s ugljičnim dioksidom (Mathiassen, 2003).

INA d.d. je u Savskoj depresiji provela pokusna utiskivanja ugljičnog dioksida na naftnom polju Ivanić, a postoje planovi da se započne s industrijskom primjenom na naftnim poljima Ivanić i Žutica. Rezultati pokusnog utiskivanja (Domitrović et al., 2005) pokazali su da je utiskivanje tehnički izvedivo i da se može postići dodatni iscrpka uz trajno zadržavanje znatnog dijela CO₂ u ležištu. Pri ovim operacijama planira se koristiti ugljični dioksid iz postrojenja za pročišćavanje prirodnog plina CPS Molve u zapadnom dijelu Dravske depresije na kojem se godišnje u atmosferu ispušta oko 600 čistog

CO₂ koji se crpi kao nusprodukt iz ležišta na tri plinsko-kondenzatna polja (Molve, Kalinovac i Stari Gradac). Naime, sadržaj CO₂ u plinu proizvedenom iz ležišta polja Molve je 1989. godine bio od 19,5 do čak 23,4% (Barić et al., 1995*).

Općenito, količina ugljičnog dioksida koja se može uskladištiti pri operacijama povećanja iscrpka razmjerno je mala, odnosno odgovara tek manjem dijelu emisija na globalnoj razini. Znatno dio utisnutog CO₂, prema Bondoru (1992) 50% do čak 67%, a prema Gozalpour et al. (2005) oko 40%, izlazi zajedno s naftom na proizvodnim bušotinama, dok se u ležištu zadržava tek dio CO₂ koji biva otopljen u zaostaloj nafti i slojnoj vodi. No, dodatna ekonomska dobit, kojom se mogu reducirati troškovi ulaganja u utiskivanje CO₂, čini ovakve projekte izuzetno zanimljivima naftnim kompanijama. Prednost primjene ovih operacija leži u mogućnosti bar djelomičnog korištenja postojeće infrastrukture i mogućnosti predviđanja migracije i vezanja ugljičnog dioksida u podzemlju, jer su objekti na kojima se planira primijeniti postupke povećanja iscrpka utiskivanjem CO₂ u pravilu već dobro istražena i dugo eksploatirana ležišta.

2.3. Skladištenje CO₂ u iscrpljenim naftnim ili plinskim ležištima

U slučaju da se utiskivanje CO₂ u podzemlje provodi samo radi uskladištenja u iscrpljenim naftnim ili plinskim ležištima, bez dodatnog iscrpka ugljikovodika, mogu se postići znatno veći kapaciteti. No, uslijed porasta cijena energenata na svjetskom tržištu, danas se primjenjuje sve više metoda za povećanje iscrpka, pa ležišta duže ostaju u proizvodnji, odnosno mali je broj onih ležišta za koje je izgledno da će u bliskoj budućnosti postati podzemna skladišta ugljičnoga dioksida. Ove se tvrdnja prvenstveno odnosi na naftna ležišta, jer ona imaju manji stupanj iscrpljenja, pa se po završetku proizvodnje primarnim metodama i zavođenjavanjem na takvim ležištima primjenjuju metode povećanja iscrpka. Prednost iscrpljenih naftnih i plinskih ležišta kao skladišnih objekata leži u njihovoj detaljnoj istraživosti, od poznavanja građe ležišta i sastava stijena do njihovih petrofizikalnih značajki. U tom smislu kao povoljnija ležišta mogu se izdvojiti ona dobro poznate građe, veće propusnosti i manje heterogenosti. Velik broj podataka omogućuje izradu vjerodostojnog modela ležišta i razmjerno pouzdane procjene kapaciteta uskladištenja CO₂. Značajna prednost je i u tome što u nekima od tih ležišta, tijekom crpljenja nafte i/ili prirodnog plina, dolazi do sniženja tlaka, što je vrlo važno s aspekta sigurnosti, ali i kapaciteta. Naime, utiskivanje CO₂ u stijene s kolektorskim svojstvima uzrokuje značajan porast tlaka u okolišu utisne bušotine, a polje tlaka se, ovisno o propusnosti kolektorske stijene, širi u prostor. Kako je u ovim ležištima inicijalni tlak snižen uslijed proizvodnje, očekuje se da porast tlaka

pri utiskivanju neće biti tako drastičan. No, tu valja imati na umu da se danas ležišta tijekom sekundarne faze proizvodnje najčešće zavodnjavaju, čime se smanjuje učinak sniženja tlaka kao osnovne dinamičke komponente ležišta. Osim toga, u ležištima s vodonapornim režimom, odnosno u ležištima ispod kojih se nalazi veliki vodonosnik, pad tlaka uslijed proizvodnje ugljikovodika umanjen je dotokom vode u ležište istovremeno s crpljenjem ugljikovodika.

Odabrana iscrpljena naftna i plinska ležišta desetljećima se koriste kao podzemna skladišta prirodnog plina, pa je razrađen način njihove karakterizacije, odnosno način procjene kapaciteta. Ipak, postoje bitne razlike u procjeni kapaciteta podzemnog skladišta prirodnog plina i podzemnog skladišta ugljičnog dioksida. Jedna od osnovnih razlika u metodi izračuna vezana je za promjene svojstava ležišnih fluida utiskivanjem CO₂ koji nije ugljikovodični spoj te mnoge korelacije korištene u naftnoj industriji nisu ispitane s fluidom koji ima veliki udio CO₂ (Vulin, 2010). Najpovoljnija ležišta za izgradnju podzemnih skladišta CO₂ su iscrpljena plinska polja u koje nije bilo značajnog dotoka slojne vode, pa je tlak značajno snižen u odnosu na inicijalni. No, ovi se objekti u pravilu već koriste i vjerojatno će se i u budućnosti koristiti prvenstveno kao podzemna skladišta prirodnog plina, jednostavno zato što se prioritet daje sigurnoj dobavi energenata.

Nepovoljna strana korištenja iscrpljenih ležišta očituje se u opasnosti od ispuštanja CO₂ iz podzemnog skladišta. Naime, veliki broj istraživačkih i proizvodnih bušotina, osobito na naftnim poljima, predstavlja potencijalne putove migracije ugljičnog dioksida iz ležišta prema plićim propusnim stijinama ili površini. Postoje tehnička rješenja za smanjenje ovih rizika ali ona poskupljuju rad na opremanju ovakvih podzemnih skladišta.

Kapacitet uskladištenja ugljičnog dioksida u iscrpljenim ležištima nafte i plina na svjetskoj razini procjenjuje se između 675 i 900 Gt (IPCC, 2005). Na razini Republike Hrvatske, u okviru projekta EU GeoCapacity, izdvojena su ležišta na 17 polja (18 ako se posebno računa Žutica kao plinsko polje i kao naftno polje) koja imaju povoljne prirodne uvjete za podzemno skladištenje ugljičnog dioksida. Pri tom je u obzir bila uzeta dubina ležišta, pokrovne stijene, lokalna tektonika i potencijalni kapacitet podzemnog skladišta izračunat na temelju ukupno pridobivih rezervi ugljikovodika (do sada proizvedene količine zajedno s onima koje se sadašnjim načinom rada još mogu iscrpiti). Ukupni procijenjeni kapacitet u ležištima ovih polja iznosi 188,83 Mt (EU GeoCapacity, 2009), što ih definitivno čini zanimljivima za neka buduća razmatranja. Valja naglasiti da su sva ležišta još u proizvodnji, a procijenjeni kapacitet se odnosi na količinu ugljičnog dioksida koja bi se u tim ležištima teoretski mogla uskladištiti nakon što završi proizvodnja uglji-

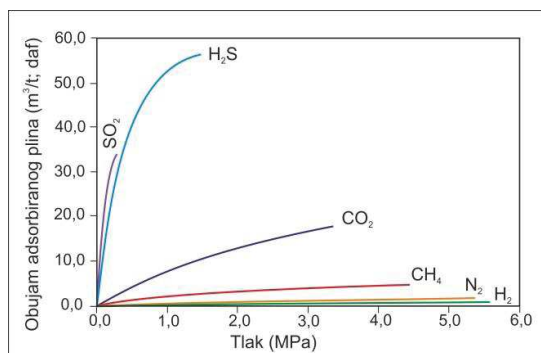
kovodika. Kapacitet je procijenjen uz pretpostavku da će obujam utisnutog ugljičnog dioksida biti jednak obujmu proizvedenih ugljikovodika.

2.4. Skladištenje CO₂ u slojevima ugljena

Geološko skladištenje ugljičnog dioksida utiskivanjem u slojeve ugljena uglavnom je povezano s crpljenjem metana iz slojeva koji se ne mogu rudariti, najčešće zato što zaliježu na većim dubinama (engl. *Enhanced Coal Bed Methane Recovery – ECBMR*). Za razliku od konvencionalnih metoda crpljenja metana iz ugljena kojima se prvo crpi samo voda uz smanjenje tlaka pri čemu dolazi do oslobađanja metana iz ugljena, u ovim se postupcima ugljični dioksid utiskuje u slojeve ugljena kako bi se dodatno istisnuo metan iz pora i sitnih pukotina u ugljenu. Eksperimentalna ispitivanja započela su još početkom 80-ih godina prošlog stoljeća (Fulton et al., 1980; Reznik et al., 1984), a istraživanja su intenzivirana u posljednja dva desetljeća. Mogući globalni kapacitet uskladištenja ugljičnog dioksida u ležištima ugljena višestruko je manji od onoga koji se procjenjuje za iscrpljena ležišta nafte i plina (IPCC, 2005).

Otkud prirodni plin u ugljenu? U sitnim porama u slojevima ugljena uz vodu se nalazi i smjesa plinova koji su nastali tijekom pougljenjivanja biljne tvari. Smjesa se sastoji od metana, ugljičnog dioksida i dušika, i te molekule se prvo adsorbiraju na površini ugljene tvari (Thomas, 2002). Kapacitet adsorpcije ovisi o specifičnoj površini ugljena, čija veličina opet ovisi o sastavu ishodišne biljne tvari i stupnju njezine transformacije (karbonizacije), te o veličini i povezanosti pora, pa varira ovisno o vrsti ugljena. Uglavnom je ta vrijednost manja od 1 m²/g ugljena, a najveću specifičnu površinu (5 do više od 10 m²/g) imaju određene vrste kamenih ugljena i antracita. Kapacitet adsorpcije ovisi i o količini vlage u ugljenu, odnosno smanjuje se s porastom vlage (Clarkson i Bustin, 2000). Levy et al. (1997) navode da porast težinskog udjela vlage za 1% uzrokuje smanjenje kapaciteta adsorpcije za 4,2 m³/t pod tlakom od 5 MPa za ugljene čiji se kapacitet adsorpcije kreće između 10 i 24 m³/t pod tlakom od 5 MPa.

Kad se metan adsorbira na svu raspoloživu specifičnu površinu, u porama, kao i u sitnim pukotinama, odnosno prslinama u ugljenoj tvari nastaje slobodni metan. Kako ugljični dioksid u usporedbi s metanom ima veći afinitet za adsorpciju na organskoj površini ugljena (Stevens et al., 1998; Chikatamarla i Bustin, 2003), što je vidljivo iz dijagrama na slici 4, utiskivanje ugljičnog dioksida dovodi do istiskivanja metana iz prslina i pukotina u ugljenu. Pri tome je značajno da se na mjesto iscrpljenog metana može adsorbirati približno dvostruki do trostruki obujam ugljičnog dioksida (Stevens et al., 1998).



Slika 4. Krivulje adsorpcije različitih plinova na površinu ugljena (Chikatamarla i Bustin, 2003); daf – dry, ash-free, suhi ugljen bez pepela.

Figure 4. Adsorption curves of various gases on the surface of coal (Chikatamarla and Bustin, 2003); daf – dry, ash-free.

Utiskivanje ugljičnog dioksida u slojeve ugljena, kako bi se pospješila proizvodnja metana, provodi se u SAD-u (San Juan Basin), Kanadi (Alberta) i u južnoj Poljskoj (FP6 projekt RECOPOP). Najstariji i najuspješniji projekt je onaj u bazenu San Juan, gdje se s utiskivanjem CO₂ započelo 1995. godine, nakon 6 godina konvencionalnog crpljenja metana, a tijekom 15 godina utiskivanja ugljičnog dioksida, utisnuto ga je 370.000 t, pri čemu je iscrpак metana sa 77% povećan na čak 95% (Reeves, 2004). No, ovaj primjer je više iznimka nego pravilo. Osnovni problem pri operacijama povećanja iscrpак metana utiskivanjem ugljičnog dioksida predstavlja slaba propusnost ugljena, tako da je nužno postojanje velikog broja bušotina smještenih na malim udaljenostima. Osim toga, adsorpcija CO₂ na površinu ugljena uzrokuje njegovo bubrenje, što vodi daljnjem opadanju propusnosti (Shi & Durucan, 2005a).

Pri procjenama kapaciteta uskladištenja CO₂ unutar slojeva ugljena, treba prvo definirati koliki je izvorni sadržaj metana u slojevima koje bi se htjelo iskoristiti za uskladištenje. Nažalost, europska ležišta ugljena uglavnom imaju niski sadržaj metana i ti su ugljeni slabo propusni. Zbog toga su pokusna utiskivanja do sada bila neuspješna. Kada bi i bilo mogućnosti, trebalo bi utiskivati jako sporo, a to je svakako nepovoljno, jer se kaptiranje CO₂ planira na velikim stacionarnim izvorima koji imaju stalne i značajne emisije (iznad 100 kt CO₂/god.; EU GeoCapacity, 2009).

Slojevi ugljena u Hrvatskoj, iako postoje, ne mogu se smatrati perspektivnim za izgradnju podzemnih skladišta ugljičnoga dioksida, jer dijelovi koji su istraženi uglavnom zaliježu na malim dubinama i niskog su stupnja karbonizacije (EU GeoCapacity, 2009). U kontinentalnoj Hrvatskoj postoje miocenski i pliocenski slojevi smeđeg ugljena i lignita, ali uopće nisu istraženi na većim dubinama,

gdje bi bili pogodni za utiskivanje CO₂. Ležišta smeđeg ugljena u Dinaridima malih su dimenzija i smještena su u tektonski aktivnoj zoni te se ne mogu smatrati perspektivnim. Jedini se potencijal može vidjeti u nerudarenim dijelovima paleogenskih ležišta kamenog ugljena u Istri. Klanfar et al. (2011) proveli su preliminarnu procjenu mogućnosti za crpljenje metana uz utiskivanje CO₂ u slojeve ugljena Labinskog bazena koji sadrži ugljen najvišeg stupnja karbonizacije u odnosu na ostala ležišta u Republici Hrvatskoj. Na samo tri lokacije unutar bazena ugljeni slojevi zaliježu na dovoljno velikim dubinama, od 400 do 600 m. Zbog nedostatka eksperimentalnih mjerenja sorpcije za metan i ugljični dioksid na uzorcima, korištena je generalizirana sorpcijska krivulja, analizom koje je dobiven omjer sorpcije CO₂:CH₄ između 2,3 i 3,3. Odnosno, u slučaju utiskivanja CO₂ u slojeve ugljena, masa utisnutog CO₂ bila bi 2-3 puta veća od mase proizvedenog metana. Autori navode da su potrebna daljnja istraživanja s ciljem boljeg definiranja geološke građe, te laboratorijske analize sorpcije na uzorcima.

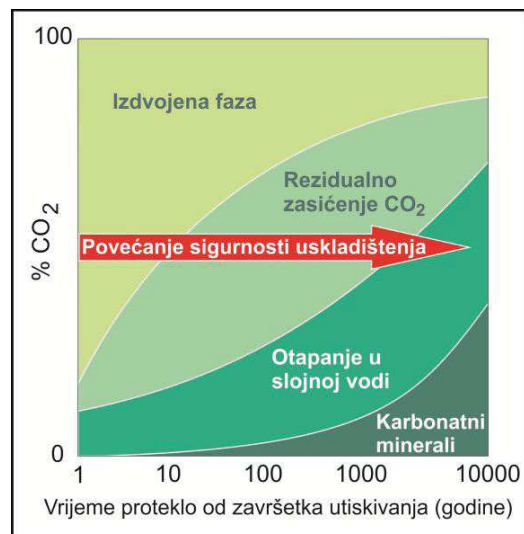
2.5. Skladištenje CO₂ u kavernama u soli

Visoka cijena osnovna je prepreka je za skladištenje CO₂ u kavernama u soli, pa su i projekti usmjereni na istraživanje mogućnosti za ovu vrstu skladištenja rijetki. Potrebno je najprije kontroliranim otapanjem stvoriti kaverne u podzemnim naslagama soli, zatim u njih utisnuti CO₂, te ih „zatvoriti“ na duži vremenski period, odnosno duže od 1000 godina (Dusseault et al., 2004). Prednost ovog načina skladištenja leži u tome što su kaverne u soli korištene kao podzemna skladišta prirodnog plina, odnosno postoje iskustva u izgradnji i korištenju ovakvih skladišnih objekata. Najveći izazov predstavlja „zatvaranje“ kaverni, jer za razliku od podzemnih skladišta prirodnog plina, koja se periodički pune i prazne, podzemna skladišta ugljičnog dioksida moraju osigurati njegovo trajno zadržavanje. Pri tome se posebna pažnja treba posvetiti tlaku u kaverni po završetku utiskivanja. Naime, tlak u kaverni značajno manji od petrostatskog tlaka u okolnoj soli uzrokovat će napredovanje soli u kavernu, dok smanjenjem obujma kaverne ne dođe do izjednačavanja tlaka u kaverni s tlakom u okolnoj soli (Dusseault et al., 2004). Takve deformacije puzanja karakteristične su za naslage soli koja ima viskoplastična svojstva, a opisane su i u sfernim kavernama u naslagama soli Tuzlanskog bazena (Jeremic, 1994). Kako bi se izbjegle deformacije puzanja, tlak bi po završetku utiskivanja trebao biti blizak petrostatskom, a to bi s druge strane moglo izazvati stvaranje pukotina u stijenama u krovini (Shi i Durucan, 2005b).

2.6. Skladištenje CO₂ u dubokim slaninim vodonosnicima

Duboki slani vodonosnici predstavljaju porozne i propusne stijene, smještene duboko u podzemlju u čijim se porama nalazi voda s visokim sadržajem otopljenih tvari. Skladištenje u dubokim slaninim vodonosnicima razmatra se kao sve izglednija opcija za smanjenje emisija ugljičnog dioksida u atmosferu. Razlog su značajni skladišni kapaciteti na svjetskoj razini koji su procijenjeni na 1000 Gt (IPCC, 2005; Gunter et al., 1998), te povoljni prostorni raspored ovakvih potencijalnih geoloških skladišta koja su prisutna u svim sedimentnim bazenima, bez obzira na to jesu li u njima nađena ležišta ugljena i/ili ugljikovodika. Duboki slani vodonosnici obično su vrlo velikog rasprostriranja, a često se nalaze u blizini velikih industrijskih izvora CO₂. Ipak, valja istaknuti da su procjene kapaciteta geološkog uskladištenja CO₂ u ovim slojevima opterećene velikim nesigurnostima, jer se radi o velikim stijenskim tijelima za čiju je detaljnu karakterizaciju potreban veliki broj podataka.

Prednost ovog načina skladištenja očituje se u sigurnosti uskladištenja uslijed djelovanja različitih mehanizama uzamčivanja (vezanja CO₂ u podzemlju) koji su aktivni kroz različite vremenske periode, kako je prikazano na slici 5.

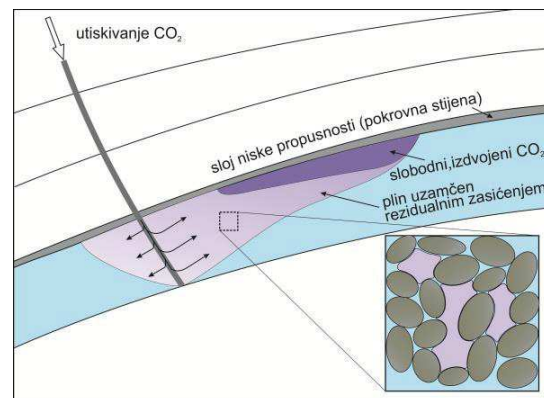


Slika 5. Mehanizmi uzamčivanja ugljikovog dioksida u dubokim slaninim vodonosnicima (modificirano prema IPCC, 2005)

Figure 5. Mechanisms that enable trapping of carbon dioxide in deep saline aquifers (modified after IPCC, 2005)

Tijekom utiskivanja, put kretanja CO₂ kroz vodonosnik u najvećoj mjeri uvjetovan uzgonom koji uzrokuje vertikalno uzlazno kretanje utisnutog plina, prema slabopropusnim stijenama u krovini vodonosnika gdje će se nakupljati kao izdvojena faza unutar zamke stratigrafskog ili strukturnog tipa (statičko uzamčivanje), a manje je izražena lateralna

komponenta toka. Put kretanja pri tom je određen heterogenošću propusnosti stijena vodonosnika u zoni utiskivanja. Po prestanku utiskivanja, „oblak“ CO₂ nastavlja migrirati u smjeru uzgona istiskujući vodu iz pora. Kako fronta slobodnog CO₂ napreduje, na donjem kraju „oblaka“ voda se vraća u zonu zasićenu s CO₂. Pri većim zasićenjima, CO₂ je kontinuiran u porama. No, sa smanjenjem zasićenja CO₂, njegova kontinuiranost biva prekinuta u suženjima pora. Jednom kada dio nemoćivog CO₂ bude odvojen od ostatka CO₂, dolazi do njegovog uzamčivanja uslijed kapilarnog tlaka. Mjehurić CO₂ zaostaje u velikoj pori jer ne može proći kroz suženje zbog međupovršinske napetosti (sl. 6, Dullien, 1992; Suekane et al., 2008). Ovaj mehanizam se naziva kapilarnim uzamčivanjem ili uzamčivanjem rezidualnim zasićenjem.



Slika 6. Prikaz djelovanja uzamčivanja rezidualnim zasićenjem CO₂ (Juanes et al., 2006)

Figure 6. Schematic depiction of CO₂ trapping by residual saturation (Juanes et al., 2006)

Ugljični dioksid može se miješati sa slojnom vodom i otapati u slojnoj vodi kroz procese difuzije, disperzije i konvekcije (Bachu et al., 2007). U kolikoj će mjeri doći do uzamčivanja otapanjem prvenstveno ovisi o količini slobodnog CO₂ koji dolazi u kontakt s vodom nezasićenom tim plinom. Po utiskivanju ugljičnog dioksida u vodonosnik prvo dolazi do disperzije, a kada slojna voda u kontaktu s CO₂ postane zasićena s CO₂, dolazi do miješanja difuzijom. Proces miješanja može ubrzati postojanje toka slojne vode kroz vodonosnik ili djelovanje konvekcije (Bachu et al., 2007). Voda zasićena s CO₂ je za oko 1% gušća od slojne vode, pa u slučaju da stijene vodonosnika imaju dovoljno veliku propusnost i da je vodonosnik dovoljno debljine, postupno dolazi do konveksijskog strujanja i kontinuirane zamjene sloja vode zasićene s CO₂ iz područja kontakta sa slobodnim CO₂ s vodom nezasićenom s CO₂ (Ennis-King & Paterson, 2002). Ipak, Ennis-King & Paterson (2005) navode kako je učinak konvekcije značajan samo ukoliko se radi o stijenama visoke vertikalne propusnosti.

Proces otapanja odvija se sporije i kapacitet skladištenja ovim mehanizmom je puno manji kad CO₂ dospije u strukturnu ili stratigrafsku zamku, jer CO₂ u tom slučaju postaje nepokretan i smanjuje se površina kontakta slobodnog CO₂ i slojne vode. Dok CO₂ migrira kroz vodonosnik, dolazi u kontakt s većom količinom nezasićene slojne vode i mehanizam uzamčivanja otapanjem je brži i djelotvorniji. Ipak, skladištenje CO₂ kroz uzamčivanje otapanjem je općenito razmjerno spor proces koji počinje značajno djelovati tek po prestanku utiskivanja.

Slojna voda u kojoj je otopljen CO₂ tijekom vremena reagirat će s mineralima unutar dubokog slanog vodonosnika, pri čemu će doći do otapanja jednih i precipitacije drugih minerala. Pretpostavlja se da će ove reakcije dovesti do trajnog fiksiranja ugljičnoga dioksida u minerale vodonosnika, što se naziva mineralnim uzamčivanjem „*in situ*“. Mineralno uzamčivanje u velikoj mjeri ovisi o kemijskom sastavu slojne vode, o sastavu stijena vodonosnika, te o temperaturi i tlaku. Također, ovisi o kontaktnoj površini između mineralnih zrna i slojne vode koja sadrži otopljeni ugljični dioksid, te o brzini toka fluida duž tog kontakta (Gunter et al., 2004). Veličina dodirne površine ovisi o veličini zrna i veličini pora, te o dodiru među zrnima. Brzina toka uvjetovana je propusnošću stijena, hidrauličkim gradijentom te viskoznošću vode, a viskoznost ovisi o salinitetu i temperaturi vode, manje o tlaku.

Hidrodinamičko uzamčivanje odnosi se na „oblak“ CO₂ koji se giba kroz vodonosnik pokretan uzgonom i hidrodinamičkim uvjetima vodonosnika te ima jako dugo vrijeme zadržavanja i biva učinkovito uzamčen u sustavu ukoliko je tok formacijske vode i gibanje CO₂ vrlo sporo, 10⁻³ do 10⁻² m/god., što je slučaj u mnogim sedimentnim bazenima (Bachu i Adams, 2003). Hidrodinamičko uzamčivanje ne temelji na jednom specifičnom kemijskom ili fizikalnom mehanizmu, već predstavlja kombinaciju drugih mehanizama uzamčivanja koji djeluju istovremeno, ali u različitoj mjeri, tijekom migracije utisnutog CO₂ (Bachu et al., 2007).

Za učinkovitost uskladištenja ugljičnoga dioksida u određenom podzemnom skladištu bitni su svi mehanizmi uzamčivanja, jer njihovo djelovanje uvjetuje ne samo kapacitet određenog podzemnog skladišta, već i sigurnost uskladištenja. Ipak, s obzirom na građu vodonosnika, neki mehanizmi imaju veću učinkovitost od drugih. Također, učinkovitost pojedinog mehanizma ovisi o vremenu njegova djelovanja, pa neki autori daju prednost mehanizmima čija je učinkovitost kritična u periodu samog utiskivanja ugljičnog dioksida u podzemno skladište, te neposredno po utiskivanju (Bachu et al., 2007). U periodu utiskivanja najveću važnost ima uzamčivanje u strukturnim i stratigrafskim zamkama, a po utiskivanju raste značaj uzamčivanja rezidualnim zasićenjem CO₂, dok uzamčivanje otapanjem i precipitacijom karbonatnih minerala predstavlja spore procese koji imaju značajan utjecaj na učinkovitost

uskladištenja tek stotinama godina po utiskivanju (v. sliku 5).

Glavnu zapreku skladištenju u dubokim slanim vodonosnicima predstavlja nedostatak podataka, jer za razliku od naftnih i plinskih ležišta, pa i ležišta ugljena, koja su uglavnom vrlo dobro istražena bušotinama, duboki slani vodonosnici su do sada bili ekonomski nezanimljiva područja i te su stijene bile detaljnije istraživane samo na lokacijama u blizini naftnih i plinskih ležišta. Drugi veliki problem vezan je za porast tlaka do kojeg dolazi pri utiskivanju ugljičnog dioksida u duboki slani vodonosnik. Dok su neki istraživači mišljenja da do značajnog porasta tlaka dolazi samo u zatvorenim vodonosnicima (*engl. confined aquifers*), odnosno vodonosnicima koji predstavljaju propusne stijene koje su u podini, krovini te bočno okružene slabopropusnim stijenama, tako da je porast tlaka u njima veći od hidrostatskog, drugi smatraju da do porasta tlaka nužno dolazi pri utiskivanju velikih količina ugljičnog dioksida u poroznu sredinu, bilo da se radi o otvorenim ili zatvorenim vodonosnicima (van der Meer & van Wees, 2006). Problem razvoja polja tlaka uslijed utiskivanja ugljičnog dioksida u podzemlje dugo je vremena zaokupljao tek nekolicinu istraživača (van der Meer, 1992; van der Meer, 1993; van der Meer i van Wees, 2006). U posljednjih nekoliko godina uočava se porast broja radova koji se bave ovom problematikom (Birkholzer et al., 2009; Oruganti i Bryant, 2009; Mathias et al., 2009). Vulin (2010) u sklopu disertacije primjenjuje pristup koji uzima u obzir promjene tlaka pri uskladištenju te procjenjuje kapacitet uskladištenja za regionalni duboki slani vodonosnik Sava-zapad, definiran projektom EU GeoCapacity (2009), uračunavanjem kompresibilnosti pora i slojne vode. Uz konzervativni pristup s obzirom na mogući kapacitet, aproksimacijom koeficijenta kompresibilnosti je za povećanje tlaka od jednog bara (od početnih 187 bar na 188 bar) dobiven kapacitet uskladištenja od 570,2 Mt CO₂, dok za povećanje tlaka od pet bara (od 187 na 192 bar) kapacitet uskladištenja iznosi 2899,6 Mt CO₂. To zapravo znači da mehanička svojstva stijena presudno utječu na teoretski kapacitet.

Glavni geološki kriteriji odabira vodonosnika pogodnih za skladištenje CO₂ uključuju dubinu zalijeganja, efektivnu debljinu, poroznost, propusnost, kontinuiranost (cjelovitost) pokrovnih stijena te salinitet. Prema Chadwicku et al. (ed.), (2008), vodonosnici pogodni za skladištenje CO₂ imaju sljedeće značajke:

- pore su im zasićene slojnom vodom povišena saliniteta (ukupno otopljene tvari > 30g/l), odnosno vodom koja se zbog povišenog saliniteta ne može koristiti kao pitka voda, niti kao tehnička voda;

- imaju poroznost veću od 10%, a propusnost veću od 200 mD;

- zaližežu na relativnim dubinama od 800 ili više metara (na kojima su dostignuti nadkritični uvjeti

tlaka i temperature u kojima CO₂ ima povećanu gustoću);

imaju određenu debljinu (>50m) kako bi se ograničilo područje utjecaja utiskivanja, odnosno tzv. „površinski otisak“ (engl. *areal footprint*);

iznad vodonosnika postoje slabopropusne pokrovne stijene, no lateralne granice su propusne, što omogućuje migraciju slojne vode iz vodonosnika u susjedne propusne jedinice.

U prvo su vrijeme projekti vezani za ove skladišne objekte bili vezani za odlaganje H₂S i CO₂ iz ležišta prirodnog plina u Alberti, Kanada (Gunter et al., 1993). Prvi projekt utiskivanja CO₂ u Europi započeo je 1996. u norveškom dijelu Sjevernog mora, gdje se ugljični dioksid izdvojen iz prirodnog plina ležišta polja Sleipner utiskuje u duboki slani vodonosnik, pješčenjak Utsira, čija krovina zaliježe na približno 800 m ispod morskog dna. To je prvi demonstracijski projekt utiskivanja ugljičnog dioksida koji nije imao za cilj povećanje iscrpka ugljikovodika, već isključivo uskladištenje ugljičnog dioksida. Iako se često koristi kao primjer dobre prakse, valja naglasiti da se zapravo ne radi o reprezentativnom primjeru. Naime, skladišni objekt, pješčenjak Utsira miocensko-pliocenske starosti, doseže debljinu od približno 300 m i prostire se približno 400 km pravcem sjever-jug te 50-100 km pravcem istok-zapad. Dakle, radi se o stijenskom tijelu izuzetno velikih dimenzija. Osim toga, pješčenjak je vrlo slabo konsolidiran i odlikuje se izuzetno povoljnim petrofizikalnim svojstvima; poroznost se kreće od 35 do 40 %, a vrijednosti propusnosti iznose od 1 do 3 D (Baklid et al., 1996, Chadwick et al., 2004). Tako visoke vrijednosti poroznosti i propusnosti nisu karakteristične za pješčenjake smještene na većim dubinama. S druge strane, ukupno utisnuta masa od 1Mt CO₂ godišnje je za red veličine manja od one koju bi trebalo utiskivati u okviru velikih komercijalnih projekata. Iz svega navedenoga, očito je da se ne radi o reprezentativnom primjeru i da su potrebni novi demonstracijski projekti koji bi dokazali izvedivost uskladištenja ugljičnog dioksida u podzemna skladišta srednje veličine i prosječnih vrijednosti petrofizikalnih svojstava.

3. Zaključak

Tehnologija geološkog skladištenja ugljičnog dioksida ima mogućnost postati jedan od važnijih načina za globalno smanjivanje ispuštanja CO₂ u atmosferu iz stacionarnih industrijskih i energetskih izvora. Najperspektivnija područja za izgradnju ovih podzemnih sustava su veliki sedimentni bazeni, osobito oni u kojima su otkrivene akumulacije ugljikovodika. U tim područjima se kombiniranjem geoloških, geofizičkih i naftnorodarskih istraživanja mogu prvo definirati najperspektivniji dijelovi s povećanim teoretskim kapacitetom uskladištenja, a

zatim se uz dodatna ulaganja na najperspektivnijim lokacijama mogu konstruirati takvi geološki modeli građe podzemlja koji će biti osnova za projektiranje i izgradnju podzemnih skladišta ugljičnog dioksida. Prema sadašnjim spoznajama najveći se potencijal nalazi u iscrpljenim plinskim i naftnim ležištima, te u dubokim slanim vodonosnicima. Spomenuti potencijal je zapravo novi prirodni resurs, jer se želi iskoristiti porni prostor stijena u dubokom podzemlju za trajno uskladištenje antropogenog ugljičnog dioksida. U tom smislu geološko skladištenje CO₂ je u biti „antirudarenje“ kao novi način iskorištavanja podzemlja uz pomoć prilagođenih istraživačkih i rudarskih metoda.

Zahvale

Autori su zahvalni za potporu koju su dobili od Europske komisije u sklopu rada na FP6 projektu EU GeoCapacity i FP7 projektima ECCO i CO2StoP.

4. Literatura:

4.1. Objavljeni radovi

- Adams, E.E. & Caldeira, K. (2008): Ocean Storage of CO₂. *Elements*, 5/4, 325-331.
- Bachu, S. (2000): Sequestration of CO₂ in geological media: criteria and approach for site selection in response to climate change. *Energy Conversion and Management*, 41, 953-970.
- Bachu, S. & Adams, J.J. (2003): Sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change: capacity of deep saline aquifers to sequester CO₂ in solution. *Energy Conversion and Management*, 44, 3151-3175.
- Bachu, S., Bonijoly, D., Bradshaw, J., Burruss, R., Holloway, S., Christensen, N.P. & Mathiassen, O.M. (2007): CO₂ storage capacity estimation: Methodology and gaps. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 430-443.
- Bachu, S. (2008): CO₂ storage in geological media: Role, means, status and barriers to deployment. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34, 254-273.
- Baines, S.J. & Worden, R.H. (2004): The long-term fate of CO₂ in the subsurface: natural analogues for CO₂ storage. U: Baines, S.J. & Worden, R.H. (ur.): *Geological storage of carbon dioxide*, 233. London, Special Publications: Geological Society, 59-85.
- Baklid, A., Korbøl, R. & Owren, G. (1996): Sleipner Vest CO₂ disposal, CO₂ injection into a shallow underground aquifer. SPE Annual technical Conference and Exhibition, Denver, Colorado, USA, 9 p. SPE paper 36600.
- Barker, C. & Takach, N.E. (1992): Prediction of natural gas composition in ultradeep sandstone reservoirs: AAPG Bulletin, 76/12, 1859-1873.
- Beeson, D.M. & Ortloff, G. (1958) Laboratory Investigation of The Water Driven Carbon Dioxide Process for Oil Recovery. SPE Annual Fall Meeting, Houston, Texas, Oct 5-8.
- Birkholzer, J.T., Zhou, Q. & Tsang, C.F. (2009): Large-scale impact of CO₂ storage in deep saline aquifers: a sensitivity study on the pressure response in stratified

- systems. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 3/2, 181–194.
- Bondor, P.L. (1992): Applications of carbon dioxide in enhanced oil recovery. *Energy Conversion and Management*, 33/5, 579–586.
- Broecker, W.S. (2008): CO₂ capture and storage: Possibilities and perspectives. *Elements*, 4/5, 295–296.
- Chadwick, R.A., Holloway, S., Brook, M.S. & Kibby, G.A. (2004): The case for underground CO₂ sequestration in northern Europe. U: Baines, S.J. & Worden, R.H., (ur.): *Geological storage of carbon dioxide*, 233. London, Special Publications, Geological Society, 17–28.
- Chadwick, A., Arts, R., Bernstone, C., May, F., Thibeau, S., Zweigel, P. (ur.) (2008): Best practice for the storage of CO₂ in saline aquifers – Observations and guidelines from the SACS and CO2STORE projects. *European Commission & IEA Greenhouse Gas R&D Programme*, 267 pp.
- Chikatamarla, L. & Bustin, M.R. (2003): Sequestration potential of acid gases in Western Canadian coals. *Proceedings of the 2003 International Coalbed Symposium*. The University of Alabama, Tuscaloosa, AL.
- Clarkson, C.R. & Bustin, R.M. (2000): Binary gas Adsorption/Desorption isotherms: effect of moisture and coal composition upon component Selectivity. *International Journal of Coal Geology*, 42, 241–272.
- Crowley, T.J. (2000): Causes of Climate Change Over the Past 1000 Years. *Science*, 289/5477, 270–277.
- Domitrović, D., Šunjerga, S., Goričnik, B. & Vulin, D. (2005): Simulation Study of CO₂ Retention During Tertiary EOR Flood in Ivanić Oilfield, EAGE 67th Conference & Exhibition — Madrid, Spain, 13 - 16 June 2005.
- Doney, S.C., Fabry, V.J., Feely, R.A. & Kleypas, J.A. (2009): Ocean Acidification: The Other CO₂ Problem. *Annual Review of Marine Science*, 1, 169–192.
- Dullien, F.A.L., (1992): *Porous Media Fluid Transport and Pore Structure*, 2nd ed. Academic Press, San Diego, 486 pp.
- Dusseault, M.B., Bachu, S. & Rothenburg, L. (2004): Sequestration of CO₂ in Salt Caverns. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 43/11, 49–55.
- Ennis-King, J. & Paterson, L. (2002): Engineering Aspects of Geological Sequestration of Carbon Dioxide, SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition, 8–10 October 2002, Melbourne, Australia, 13 pp.
- Ennis-King, J. & Paterson, L. (2005): Role of Convective Mixing in the Long-Term Storage of Carbon Dioxide in Deep Saline Formations. *SPE Journal*, 10/3, 349–356.
- EU Geocapacity, Assessing European Capacity for Geological Storage of Carbon Dioxide (2009) Technical reports, FP-518318.: EU GeoCapacity. Storage Capacities. WP2.3 D12.
- Fulton, P.F., Parente, C.A., Rogers, B.A., Shah, N. & Reznik, A.A. (1980): A laboratory investigation of enhanced recovery of methane from coal by carbon dioxide injection.- *SPE Unconventional Gas Recovery Symposium*, 18–21.5.1980, Pittsburgh, Pennsylvania, 65–72.
- Gerdemann, S.J., O'Connor, W.K., Dahlin, D.C., Penner, L.R. & Rush, H. (2007): Ex situ aqueous mineral carbonation. *Environmental Science & Technology*, 41/7, 2587–2593.
- Gozalpour, F., Ren, S. & Tohidi, B. (2005): CO₂ EOR and Storage in Oil Reservoirs. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, 60, 537–546.
- Gunter, W.D., Perkins, E.H. & Mccann, T.J. (1993): Aquifer disposal of CO₂-rich gases: reaction design for added capacity. *Energy Conversion and Management*, 34, 941–948.
- Gunter, W.D., Wong, S., Cheel, D.B. & Sjoström, G. (1998): Large CO₂ sinks: Their role in the mitigation of greenhouse gases from an international, national (Canadian) and provincial (Alberta) perspective. *Applied Energy*, 61, 209–227.
- Gunter, W.D., Bachu, S. & Benson, S.M., (2004): The role of hydrogeological and geochemical trapping in sedimentary basins for secure geological storage for carbon dioxide. U: Baines, S.J., Worden, R.H. (ur.), *Geological Storage of Carbon Dioxide*. Geological Society Special Publication 233, London, UK, 129–145.
- Haywood, M.H., Eyre, J.M. & Scholes, H. (2001): Carbon dioxide sequestration as stable carbonate minerals – environmental barriers. *Environmental Geology*, 41, 11–16.
- Hitchon, B., Gunter, W. D., Gentzis, T. & Bailey, R. T. (1999): Sedimentary basins and greenhouse gases: a serendipitous association, *Energy Conversion and Management*, 40/8, 825–843.
- Holloway, S. & Savage, D. (1993): The potential for aquifer disposal of carbon dioxide in the UK. *Energy Conversion and Management*, 34/(9–11), 925–932.
- Holloway, S., Pearce, J.M., Hards, V.L., Ohsumi, T. & Gale, J. (2007): Natural emissions of CO₂ from the geosphere and their bearing on the geological storage of carbon dioxide. *Energy*, 32, 1194–1201.
- Holm, L.W. (1959): Carbon Dioxide Solvent Flooding for Increased Oil Recovery. *Petroleum Transactions, AIME*, 216, 225–231.
- Holm, L.W. & Josendal, V.A. (1974): Mechanisms of Oil Displacement by Carbon Dioxide. *Journal of Petroleum Technology*, 26/12, 1427–1438.
- Holm, L.W. & Josendal, V.A. (1982): Effect of Oil Composition on Miscible-Type Displacement by Carbon Dioxide. *SPE Journal*, 22/1, 87–98.
- Holm, L.W. & O'Brien, L.J. (1986): Factors to consider when designing a CO₂ Flood. *International Meeting on Petroleum Engineering*, 17–20 March 1986, Beijing, China, 10 pp.
- Huijgen, W.J.J., Witkamp, G.-J. & Comans, R.N.J., (2006): Mechanisms of aqueous wollastonite carbonation as a possible CO₂ sequestration process. *Chemical Engineering Science*, 61, 4242–4251.
- IPCC (2001): *Climate Change 2001: The Scientific Basis*. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). Houghton, J.T., Ding, Y., Griggs, D.J., Noguera, M., van der Linden, P.J. & Xiaosu, D. (ur.). Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- IPCC (2005): *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*. Prepared by Working Group III of the of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Metz, B., Davidson, O. de Coninck, H.C., Loos, M. & Meyer, L.A. (ur.). Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- IPCC (2007): *Climate Change 2007: The Physical Science Basis*. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Solomon, S., D., Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor & H.L.

- Miller (ur.). Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA.
- Jeremic, M.L. (1994): *Rock Mechanics in Salt Mining*. Taylor & Francis Group, 544 pp., Rotterdam.
- Klanfar, M., Vulin, D. & Veinović, Ž. (2010): Procjena mogućnosti eksploatacije metana iz istarskih ugljena. *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*, 22, 73-80.
- Levy, J.H., Day, S.J., Killingley, J.S. (1997): Methane capacities of Bowen Basin coals related to coal properties. *Fuel*, 76/9, 813-819.
- Mathias, S.A., Hardisty, P.E., Trudell, M.R. & Zimmerman, R.W. (2009): Approximate solutions for pressure buildup during CO₂ injection in brine aquifers, *Transp. Porous Media*, 79, 265–284.
- Mathiassen, O.M. (2003): CO₂ as Injection Gas for Enhanced Oil Recovery and Estimation of the Potential on the Norwegian Continental Shelf, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim/Stavanger, 96 pp.
- Oelkers, E.H. & Cole, D.R. (2008): Carbon dioxide sequestration. A solution to a global problem. *Elements*, 4, 305-310.
- Oelkers, E.H., Gislason, S.R. & Matter, J. (2008): Mineral carbonation of CO₂. *Elements*, 4, 331-335.
- Oruganti, Y. & Bryant, S. (2009): Effect of Relative Permeability on Pressure-Induced Risk during CO₂ Injection in Deep Saline Aquifers. 2009 SPE International Conference on CO₂ Capture, Storage, and Utilization, San Diego, California, USA, 2–4 November 2009 (SPE 126932-PP).
- Pacala, S. & Socolow, R. (2004): Stabilization Wedges: Solving the Climate Problem for the Next 50 Years with Current Technologies. *Science*, 305, 968-972.
- Poettmann, F.H. (1951): Vaporization Characteristics Of Carbon Dioxide In a Natural Gas-Crude Oil System. *Petroleum Transactions, AIME*, 192, 141-144.
- Reeves, S.R. (2004): The Coal-Seq Project: Key Results From Field, Laboratory, and Modeling Studies (2000-2004). 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-7), Vancouver, Canada, September 5-9, 2004.
- Reznik, A.A., Singh, P.K. & Foley, W.L. (1984): An Analysis of the Effect of CO₂ Injection on the Recovery of In-Situ Methane From Bituminous Coal: An Experimental Simulation. *SPE Journal*, 24/5, 521-528.
- Sabine, C.L. & Feely, R. A. (2007): The oceanic sink for carbon dioxide. U: Reay, D., Hewitt, N., Grace, J. & Smith, K. (ur.): *Greenhouse Gas Sinks*. Oxfordshire: CABI Publishing, 31–49.
- Sečen, J. (2006): Metode povećanja iscrpka nafte, udžbenik Sveučilišta u Zagrebu, INA – Industrija nafte, 608 pp., Zagreb.
- Shi, J.Q. & Durucan, S. (2005a): CO₂ Storage in Deep Unminable Coal Seams. - *Rev. IFP Science and Technology*, 60/3, 547-558.
- Shi, J.Q. & Durucan, S. (2005b): CO₂ Storage in Caverns and Mines. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, 60/3, 569-571.
- Span R., Wagner W. (1996): A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100K at pressures up to 800MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 25, 1509–1596.
- Stern, D. (1991): Mechanisms of Miscible Oil Recovery: Effects of Pore-Level Fluid Distribution, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 6-9 October 1991, Dallas, Texas, 16 pp.
- Stevens, S.H., Kuuskraa, V.A., Spector, D. & Riemer, P. (1998): CO₂ Sequestration in Deep Coal Seams: Pilot Results and Worldwide Potential. Paper presented at GHGT-4 in Interlaken, Switzerland, 30. Aug. – 2. Sep. 1998. (<http://www.ieagreen.org.uk/pwrghgt4.htm>)
- Stott, P.A., Jones, G.S. & Mitchell, J.F.B. (2003): Do Models Underestimate the Solar Contribution to Recent Climate Change?. *Journal of Climate*, 16, 4079-4093.
- Suekane, T., Nobuso, T., Hirai, S. & Kiyota, M. (2008): Geological Storage of Carbon Dioxide by Residual Gas and Solubility Trapping. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2/1, 58-64.
- Thomas, L. (2002): *Coal Geology*. John Wiley and Sons, xi+384 str., Chichester.
- van der Meer, L.G.H. (1992): Investigations regarding the storage of carbon dioxide in aquifers in the Netherlands. *Energy Conversion and Management*, 33/5–8, 611–618.
- van der Meer, L.G.H. (1993) The conditions limiting CO₂ storage in aquifers. *Energy Conversion and Management*, 34/9-11, 959-966.
- van der Meer, L.G.H & van Wees, J.D. (2006): Limitations to storage pressure in finite saline aquifers, and the effect of CO₂ solubility on storage pressure. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 24.-27. September 2006, San Antonio, Texas, USA, 9 pp.
- Vulin, D. (2010): Modeliranje termodinamičkih i petrofizičkih parametara za geološko skladištenje ugljičnog dioksida. Disertacija. Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 120 pp., Zagreb.
- Wilson, M. & Monea, M. (ur.) (2004): IEA GHG Weyburn CO₂ Monitoring & Storage project Summary Report 2000 – 2004. Petroleum Technology research Centre, 273 pp., Regina. (http://www.ptr.ca/siteimages/Summary_Report_2000_20_04.pdf)
- Wycherley, H., Fleet, A., & Shaw, H. (1999): Some observations on the origins of large volumes of carbon dioxide accumulations in sedimentary basins. *Marine and Petroleum Geology*, 16, 489–494.
- Xu, T., Apps, J.A., Pruess, K. (2003): Reactive Geochemical Transport Simulation to Study Mineral Trapping for CO₂ Disposal in Deep Saline Arenaceous Aquifers.- *Journal of Geophysical Research*, 108 (B2), 2071-2084.

4.2. Neobjavljeni radovi

- Barić, G., Jungwirth, M. & Cazin, V. (1995*): Porijeklo CO₂ u plinovima polja Molve, Služba laboratorijskih istraživanja. Fond struč. dokum. INA – Industrija nafte d.d., 7pp., Zagreb.
- INA Industrija nafte d.d. (2005): Atlas proizvodnih plinskih polja u Republici Hrvatskoj, INA Industrija nafte d.d., Segment djelatnosti za istraživanje i proizvodnju nafte i plina, Sektor za razradu, 244 pp., Zagreb.

GEOLOGICAL STORAGE OF CARBON DIOXIDE

Capture and geological storage of CO₂ is one of the options that could prevent the continuous growth of CO₂ emissions into the atmosphere. Generally, carbon dioxide can be stored in three different ways: in deep geological reservoirs, through surface mineral carbonation and in oceans (IPCC, 2005). Mineral carbonation includes reactions of CO₂ with silicate minerals containing magnesium and calcium resulting in formation of stable carbonate minerals. In fact, mineral carbonation imitates natural processes of silicate minerals weathering. The main drawbacks of this type of storage lie in its high cost and slow rate of reactions, as well as in the fact that it could have a significant impact to the environment due to large volumes of silicate rock that should be excavated for that purpose. Ocean storage is disadvantageous option because it may lead to acidification of the ocean, meaning that it could endanger ocean organisms and may have severe impact on ecosystem (IPCC, 2005). On the other hand, injection of CO₂ captured at large stationary sources deep into underground (geological storage) represents a technology that is feasible due to the experience from oil and gas exploration and production, deep waste disposal and groundwater protection.

Geological storage of CO₂ can be performed in various geological settings in sedimentary basins. Possible storage options include storage within depleted oil and gas reservoirs, in producing oil reservoirs, in unmineable coal seams and in deep saline aquifers (Bachu, 2000; 2003). In addition to storage in sedimentary formations, possibilities for storage in caverns, basalts and organic-rich shales are being considered.

While depleted oil and gas reservoirs might be the most promising storage objects in the first phase of deployment of carbon capture and storage systems, much larger potential could be assigned to the regionally extending deep saline aquifers.

Geological storage can be regarded as a long-term solution, because of long retention times that can be even millions of years. This is due to combination of physical and chemical trapping mechanisms that act in the underground when the CO₂ is injected. After the injection, CO₂ migrates through the reservoir driven mainly by buoyancy due to difference between the densities of CO₂ and water present within the pores of the rock. Physical trapping of CO₂ occurs when CO₂ reaches cap-rock and cannot continue to move upwards so it accumulates within stratigraphic and structural traps. Once the injection stops, as the CO₂ plume migrates through the reservoir rock, CO₂ saturations gradually decrease behind it and the formation water moves back into the zone previously saturated with CO₂. Therein the continuous cloud of CO₂ is being disconnected at the points of pore constriction, as a result of the surface tension of the CO₂ phase (Dullien, 1992). After a considerable time, significant amount of CO₂ dissolves in the formation water and chemical trapping takes place. When the CO₂ is dissolved, it no longer represents a separate phase, so that the buoyant forces that drive it upwards disappear. The solution may react with the rock to form ionic species (solubility trapping). Also, geochemical reactions between solution and rock may result in forming of stable carbonate minerals (mineral trapping), a long-lasting process that lead to the most permanent form of geological storage.