

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

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

Dario Zahatek,
univ. bacc. ing. petrol
Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko geološko naftni fakultet

izv. prof. dr. sc. Luka Perković
Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko geološko naftni fakultet
luka.perkovic@rgn.unizg.hr



Ključne riječi: Trajno skladištenje ugljikovog dioksida u geološke formacije, specifična potrošnja energije, kompresija CO₂, pumpanje CO₂, predgrijavanje CO₂

Key words: Carbon capture and storage CCS, specific energy consumption, compression of CO₂, pumping of CO₂, preheating of CO₂



Sažetak

Ovaj rad prikazuje cjeloviti spregnuti model za termodinamičku parametrizaciju ugljikovog dioksida u procesu njegovog trajnog zbrinjavanja u vodom zasićena iscrpljena plinska ležišta pri potkritičnom tlaku. Utiskivanje u ležišta pri potkritičnom tlaku mogu zbog naglog pada tlaka u perforacijama i pribušotinskoj zoni dovesti do stvaranja hidrata ili smrzavanja ležišne vode uslijed Joule-Thomsonovog efekta. Zbog toga je potrebno provesti pripremu CO₂ korištenjem površinske opreme u vidu povećanja tlaka radi ostvarivanja protoka i njegovog zagrijavanja. Proračun je proveden na jednom hipotetskom primjeru i rezultati pokazuju da model daje kvalitativno očekivana rješenja u smislu potrebne količine rada koja za tran-

sport CO₂ cjevovodima iznosi iznad 150 kJ/kg, uz specifično odvedenu toplinu u iznosu od -200 kJ/kg, a za pumpanje CO₂ prije utiskivanja oko 15 kJ/kg. S druge strane, zagrijavanje CO₂ pri utiskivanju treba provesti sa specifičnom potrošnjom topline u iznosu od 250 kJ/kg.



Abstract

This paper presents a complete coupled model for the thermodynamic parameterization of carbon dioxide in the process of its permanent disposal in water-saturated depleted gas reservoirs at subcritical pressure. Pressing into reservoirs at subcritical pressure can lead to the formation of hydrates or freezing of reservoir water due to a sudden drop in pressure in the perforations and near-well zone due to the Joule-Thomson effect. For this reason, it is necessary to carry out the preparation of CO₂ using surface equipment in the form of increasing the pressure in order to achieve the flow and its heating. The calculation was carried out on a hypothetical example and the results show that the model provides qualitatively expected solutions in terms of the required amount

of work, which for transporting CO₂ through pipelines is over 150 kJ/kg with specific cooling at around -200 kJ/kg, and for pumping CO₂ prior to injection around 15 kJ/kg. On the other hand, the heating of CO₂ during pressing should be carried out with a specific heat consumption in the amount of 250 kJ/kg.

1. Uvod

Kako bi se uhvatili u koštac s eksponencijalnim porastom globalnih emisija CO₂, Međuvladin panel o klimatskim promjenama (IPCC) predložio je ugljični budžet od 2 900 Gt kako bi se ograničio porast prosječne globalne temperature na 2 °C do kraja ovog stoljeća u odnosu na razine CO₂ iz predindustrijskog razdoblja. Osim smanjenja antropogenih emisija, sekvencijacija ugljika može igrati značajnu ulogu u postizanju ovih ambicioznih ciljeva. Više od 500 Gt CO₂ morat će se pohraniti pod zemljom do kraja ovog stoljeća kako bi se postigao značajan utjecaj. Globalni kapacitet za pohranu CO₂ daleko premašuje ovaj zahtjev, pri čemu većina kapaciteta leži u neistraženim dubokim akviferima. Kako bi se identificirala potencijalna mjesta za pohranu i kvantificirali njihovi kapaciteti za trajnu pohranu CO₂, potencijalni akviferi ili iscrpljena naftna – plinska ležišta trebaju se provjeriti na temelju petrofizikalnih i termodinamičkih svojstava koji utječu na zadržavanje CO₂ u poroznim stijinama. Ola Eiken et al. u svojoj studiji [1] navode da je poznavanje maksimalnog pornog tlaka koji se može podnijeti tijekom utiskivanja jedan je od, ako ne i najvažniji faktor za operacije skladištenja CO₂. Poučavanje iz iskustava ranijih projekata skladištenja CO₂, poput Snøhvit, ključno je za sigurno i ekonomično skladištenje CO₂ velikog opsega. Yashvardhan Verma et al. u svojoj studiji [2] daje analizu učinka svojstava stijena (poroznost, propusnost, anizotropija propusnosti, kompresibilnost pora i salinitet formacijske vode) i brzine injektiranja na dinamiku utiskivanja CO₂. Studija je otkrila da je najznačajnije svojstvo u analizi osjetljivosti permeabilnost, ali i poroznost je također značajno utjecala na migraciju plinovite mase CO₂ pri čemu su veće poroznosti znatno usporavale horizontalnu i vertikalnu migraciju. Povećanje brzine injektiranja utječe na porast tlaka i migraciju plinovite mase CO₂. Bingu Ruana et al. su izradili studiju [3] koja uzima u obzir učinke fluida prisutnih u prstenastom prostoru i prijenos topline s okolnim stijinama, kako bi se istražilo strujanje i toplinsko ponašanje CO₂ u utisnoj bušotini tijekom njezine geološke sekvencijacije. Utvrđeno je da rad učinjen kompresijom CO₂, gubitak potencijalne energije i

razmjena topline s okolnim stijinama predstavljaju tri glavna faktora koja dovode do povećanja temperature CO₂ na dnu bušotine u usporedbi s temperaturom injektiranja. V. E. Onyebuchi et al. i Hongfang Lu et al. u svojim studijama [4] i [5] daju sustavan pregled transporta CO₂ cjevovodima. Zaključuje se da su studije o utjecaju nečistoća na ravnotežu faze i mehanizme korozije u cjevovodima za ugljični dioksid izazovi, a nove tehnologije izgradnje i detekcije također su ključne. Najveći izazovi pri prijevozu CO₂ putem cjevovoda odnose se na integritet samog cjevovoda, osiguranje protoka, kapitalne i operativne troškove te čimbenike zdravlja, sigurnosti i okoliša.

Cilj ovog rada je prezentirati metodu za sustavno procjenjivanje termodinamičkih parametara CO₂ pri njegovom transportu i pripremi za trajno skladištenje (utiskivanje) u iscrpljeno plinsko ležište pri potkrićnom tlaku i koje je djelomično zasićeno vodom (akvifer). Procjenom termodinamičkih parametara CO₂ moguće je procijeniti i energetske potrebe za specifičnim radom te specifičnom toplinskom i rashladnom energijom površinske opreme za ostvarivanje procesa utiskivanja. Prezentirana metoda se može koristiti i za procjenu parametara procesa utiskivanja CO₂ koje bi inače bilo teško ili gotovo nemoguće procijeniti, a koji imaju presudni utjecaj na ostvarivanje procesa. Ovo se prije svega odnosi na prevenciju blokiranja strujanja uslijed stvaranja hidrata ili zamrzavanja ležišne vode.

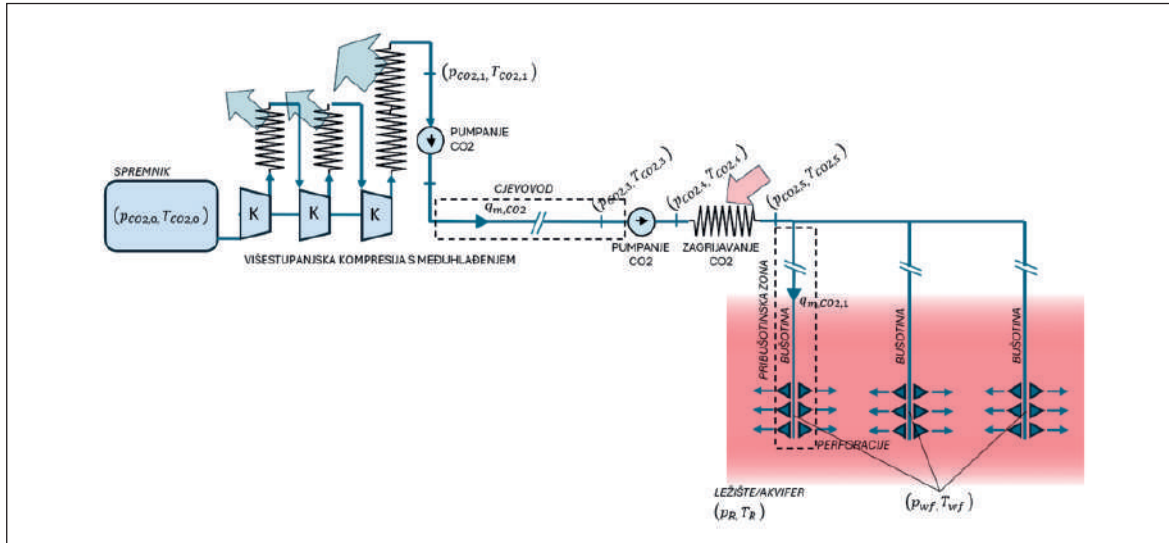
2. Opis metode

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

- transport i priprema CO₂ za skladištenje u ležištu
- strujanje u bušotini
- strujanje u perforacijama i pribušotinskoj zoni
- skladištenje u geološkoj strukturi (ležištu)

Konačni termodinamički parametri utisnutog CO₂ odgovaraju tlaku i temperaturi ležišta. Tlak ležišta se uslijed pohrane CO₂ povećava. Cjelokupnu shemu zajedno sa ključnim elementima procesa prikazuje Slika 1.

Rezultirajući matematički model se rješava cjelovito korištenjem interpretera Python [6], pri čemu su sve korištene skripte djelo autora ovog rada. Općenite pretpostavke i pojednostavljenja modela su:



Slika 1. Shema procesa utiskivanja CO₂ sa svim glavnim elementima i ključnim pozicijama (pozicije 0, 1, 2, 3, 4, 5, wf, R)

1. pretpostavlja se da je CO₂ savršeno čist, bez primjese ostalih plinova
2. izmjene toplina su izobarni procesi
3. matematički model pretpostavlja da je proces kvazi-stacionaran, odn. u jednadžbama održanja se ne uzima u obzir derivacija u vremenu
4. kod izmjene topline se koristi pojednostavljeni izraz koji preko eksponenta 0.9 uzima u obzir toplinske gubitke u materijalu cjevovoda ili u bušotini (vidjeti jednadžbe u nastavku)
5. temperatura ležišta se tijekom procesa utiskivanja CO₂ ne mijenja, odn. nakon izlaska iz pripušotinske zone CO₂ poprima temperaturu ležišta u gotovo izobarnom procesu
6. CO₂ prolazi kroz perforacije i pripušotinsku zonu relativno brzo, pa nagli pad tlaka u tim zonama u stvari predstavljaju prigušenje njegovog strujanja
7. vanjska temperatura, kao i temperatura ležišta je konstantna u vremenu
8. kod dijeljenja protoka protok se dijeli simetrično i nema međudjelovanja (interferencije) između bušotina

Predzadnja pretpostavka je grubo pojednostavljenje problema jer se u stvarnosti vanjska temperatura zraka mijenja, a tijekom utiskivanja u okolini bušotine dolazi do promjene temperature zbog izmjene topline između pripušotinske zone i CO₂ u strujanju. Zadnja pretpostavka je također grubo pojednostavljenje jer bi za točnije modeliranje trebalo upotrijebiti ležišne softvere koji mogu u obzir uzeti distribuirane parametre, geološki model ležišta i točan raspored bušotina.

Termodinamička svojstva za CO₂ su bazirana na jednadžbi stanja [7] koja se koristi putem modula CoolProp [8].

2.1. Matematički model površinske opreme pri transportu i pripremi CO₂ za skladištenje

Proces započinje višestupanjskom kompresijom s međuhlađenjem CO₂, pri čemu međuhlađenje treba osigurati smanjenje specifičnog utroška rada kompresora. Maseni protok je q_{m,CO_2} , a početni uvjeti su $p_{CO_2,0}$ i $T_{CO_2,0}$. Iz početnih uvjeta je moguće izračunati početnu entalpiju i gustoću $h_{CO_2,0}, \rho_{CO_2,0} = f_{EOS}(p_{CO_2,0}, T_{CO_2,0})$. Funkcija predstavlja jednadžbu stanja (eng. Equation of State – EOS) za CO₂ koja je jedna od konstitutivnih jednadžbi modela. Stupanj povišenja tlaka r_k za svaki od N_k stupnjeva kompresije moguće je izračunati ako je poznat zadani tlak nakon kompresije $p_{CO_2,k}$.

$$r_k = \sqrt[N_k]{\frac{p_{CO_2,k}}{p_{CO_2,0}}}$$

Za svaki od j stupnjeva kompresije možemo zapisati model:

$$T_{CO_2,k,1}^j = T_{CO_2,k,3}^{j-1}; p_{CO_2,k,1}^j = p_{CO_2,k,3}^{j-1}; h_{CO_2,k,1}^j = h_{CO_2,k,3}^{j-1}; \rho_{CO_2,k,1}^j = \rho_{CO_2,k,3}^{j-1}$$

$$s_{CO_2,k,2a}^j = s_{CO_2,1}^j = f_{EOS}(p_{CO_2,k,1}^j, T_{CO_2,k,1}^j)$$

$$p_{CO_2,k,2}^j = p_{CO_2,1}^j r_k$$

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

$$h_{CO_2,k,2}^j = h_{CO_2,k,1}^j + \frac{h_{CO_2,k,2a}^j - h_{CO_2,k,1}^j}{n..}$$

$$\begin{aligned} (T_{CO2,k,2}^j, \rho_{CO2,k,2}^j) &= f_{EOS}(p_{CO2,k,2}^j, h_{CO2,k,2}^j) \\ T_{CO2,k,3}^j &= T_{k,set}; p_{CO2,k,3}^j = p_{CO2,k,2}^j \\ (h_{CO2,k,3}^j, \rho_{CO2,k,3}^j) &= f_{EOS}(p_{CO2,k,3}^j, T_{CO2,k,3}^j) \end{aligned}$$

Utrošak specifične energije w_k^j i specifične (oduzete) topline q_k^j za svaki segment j je:

$$\begin{aligned} w_k^j &= h_{CO2,k,2}^j - h_{CO2,k,1}^j \\ q_k^j &= h_{CO2,k,3}^j - h_{CO2,k,2}^j \end{aligned}$$

Nakon zadnjeg stupnja kompresije slijedi hlađenje i ukapljivanje CO₂ do potpunog ukapljivanja pri zadanoj temperaturi $T_{k,set}$ i tlaku kondenzacije $p_{CO2,k}$.

$p_{CO2,1} = p_{CO2,k}$; $T_{CO2,1} = T_{k,set}$; $(s_{CO2,1}, h_{CO2,1}, \rho_{CO2,1}) = f_{EOS}(p_{CO2,1}, T_{CO2,1})$ a odvedena specifična toplina je $q_c = h_{CO2,1} - h_{CO2,k,3}^N$. Ukapljeni CO₂ se pumpanjem dovodi na nazivni tlak cjevovoda $p_{v,set}$ uz relativno mali utrošak specifičnog rada.

$p_{CO2,2} = p_{v,set}$; $s_{CO2,2a} = s_{CO2,1}$; $h_{CO2,2a} = f_{EOS}(p_{v,set}, s_{CO2,2a})$

$$\begin{aligned} h_{CO2,2} &= h_{CO2,1} + \frac{h_{CO2,2a} - h_{CO2,1}}{\eta_{is}} \\ (T_{CO2,2}, \rho_{CO2,2}) &= f_{EOS}(p_{CO2,2}, h_{CO2,2}) \end{aligned}$$

Nakon pumpanja CO₂ se nalazi u tzv. *dense* fazi, natkritičnom tlaku i potkritičnoj temperaturi. Pri tim uvjetima CO₂ ima relativno veliku gustoću i relativno nisku kinematičku viskoznost. Nakon pumpanja CO₂ se transportira u cjevovodu duljine L_{vij} pri čemu dolazi do pada tlaka i izmjene topline s okolišem. Zbog duljine cjevovoda on se u modelu dijeli na N segmenata u kojima vrijede zakoni očuvanja količine gibanja i energije, te zajedno s dopunskim jednadžbama tvore model protoka:

$$\begin{aligned} p_{CO2,p,1}^j &= p_{CO2,p,2}^j + \frac{fL_p^j}{D_p} \frac{1}{2} \rho_{CO2}^j (w_{CO2}^j)^2 \\ p_{CO2,p,1}^j &= p_{CO2,p,2}^{j-1} \\ \alpha A_{Cv,v} \Delta T_v &= q_{m,CO2} c_{CO2}^j (\Delta T_v)^{0.9} \\ \Delta T_v &= T_{CO2,p}^j - T_{ok} \\ (c_{CO2,p}^j, \rho_{CO2,p}^j) &= f_{EOS}(p_{CO2,p}^j, T_{CO2,p}^j) \\ p_{CO2,p}^j &= \frac{1}{2} (p_{CO2,p,1}^j + p_{CO2,p,2}^j) \\ w_{CO2,p}^j &= \frac{q_{m,CO2}}{\rho_{CO2,p}^j A_p} \end{aligned}$$

Gornji sustav jednadžbi izračunava tlak, gustoću, temperaturu, specifični toplinski kapacitet i brzinu strujanja ($\rho_{CO2,p}^j, p_{CO2,p}^j, T_{CO2,p}^j, c_{CO2,p}^j, w_{CO2,p}^j$) za svaki segment i cjevovoda. Parametri A_p i $A_{Cv,v}$ su poprečni presjek strujanja i površina cilindra preko kojeg se ostvaruje izmjena toplinskog toka između okoliša i CO₂ u strujanju. Tlak na ulazu u cjevovod jednak je tlaku nakon pumpanja $p_{CO2,p,1}^j = p_{CO2,2}$.

Pad tlaka u svakom segmentu cjevovoda u obzir uzima linijski pad tlaka preko faktora trenja koji se izračunava preko Colebrook-White jednadžbe, a koja povezuje hrapavost stijenke cjevovoda, brzinu strujanja, gustoću i fizikalna svojstva CO₂.

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -2 \log \left(\frac{\varepsilon}{3.7 d_{vij}} + \frac{2.51}{Re \sqrt{f}} \right)$$

pri čemu je f faktor trenja, $\varepsilon = h_v/d_{vij}$ je relativna hrapavost kao omjer apsolutne hrapavosti h i promjera cjevovoda D_v i $Re = w d_{vij} / \nu_{CO2}$ je Reynoldsov broj koji ovisi o brzini strujanja w i kinematičkoj viskoznosti D_v .

Izmjena toplinskog toka u svakom segmentu cjevovoda je konvektivna pri čemu se koeficijent prijelaza topline računa preko Dittus-Boelter jednadžbe:

$$\begin{aligned} Nu &= 0.023 Re^{4/5} Pr^{0.3} \\ \alpha &= \frac{Nu \lambda}{d_v} \end{aligned}$$

Pri čemu je Nu Nusseltov broj, a Pr Prandtlov broj koji ovisi o fizikalnim svojstvima CO₂. Parametar α je koeficijent prijelaza topline, a λ fizikalno svojstvo toplinska vodljivost CO₂. Konačno vrijedi izraz koji izjednačava promjenu entalpije CO₂ s izmijenjenim toplinskim tokom između cjevovoda i okoliša. Nakon izlaska iz cjevovoda CO₂ se nalazi na smanjenom, ali dovoljno visokom tlaku da ostane u području izvan dvofaznog toka, dakle ili u kapljevitij ili u *dense* fazi. Te parametre možemo zapisati kao $p_{CO2,3} = p_{CO2,p,2}^N, T_{CO2,3} = T_{CO2,p}^N, h_{CO2,3} = h_{CO2,p}^N$ i $\rho_{CO2,3} = \rho_{CO2,p}^N$. S tim parametrima CO₂ ulazi u pumpu kojoj je cilj podići tlak prije ulaska u bušotinu. Tlak prije ulaska u bušotinu mora biti dovoljno visok da ostvari, zajedno s hidrostatskim tlakom u bušotini dovoljan dinamički tlak na dnu kako bi se ostvario zadani protok CO₂. Taj tlak je unaprijed nepoznat, a mi ćemo ga označiti kao $p_{CO2,4}$.

$$\begin{aligned} s_{CO2,3} &= s_{CO2,4a} = f_{EOS}(p_{CO2,3}, T_{CO2,3}) \\ h_{CO2,4a} &= f_{EOS}(p_{CO2,4}, s_{CO2,4a}) \\ h_{CO2,4} &= h_{CO2,3} + \frac{h_{CO2,4a} - h_{CO2,3}}{\eta_{is}} \\ T_{CO2,4}, \rho_{CO2,4} &= f_{EOS}(p_{CO2,4}, h_{CO2,4}) \end{aligned}$$

Nakon konačnog pumpanja CO₂, potrebno ga je zagrijati kako bi nakon očekivanog značajnog pada tlaka u perforacijama ostao u plinovitoj ili natkritičnoj fazi. Uslijed naglog pada tlaka i posljedičnog širenja CO₂ u potkritičnim uvjetima tlaka ležišta, očekivano je da će zbog Joule-Thomsonovog efekta temperatura CO₂ biti značajno snižena i ispod nula stupnjeva Celzijusa, pri čemu može doći do smrzavanja ležišne vode i blokiranja strujanja. Pojava kapljevite faze CO₂ čak i ako ne dođe do smrzavanja vode može blokirati strujanje pa takve termodinamičke režime treba izbjegavati. Grijanje CO₂ se odvija do temperature $T_{CO2.5}$ koja neće dovesti do kapljevite faze CO₂ nakon prolaska kroz perforacije niti do temperature koja bi mogla dovesti do zamrzavanja vode u ležištu.

$$p_{CO2.5} = p_{CO2.4}; (p_{CO2.5}, h_{CO2.5}) = f_{EOS}(p_{CO2.5}, T_{CO2.5})$$

a dovedena specifična toplina je $q_H = h_{CO2.5} - h_{CO2.4}$.

2.2. Matematički model strujanja CO₂ u bušotini

I bušotina dijeli na N segmenata. Nadalje, protok strujanja CO₂ kroz jednu bušotinu se dijeli na ukupni broj bušotina

$$q_{m,CO2,1w} = \frac{q_{m,CO2}}{N_w}$$

pri čemu je $q_{m,CO2,1w}$ protok kroz jednu bušotinu, a N_w ukupni broj bušotina. Matematički model strujanja CO₂ u bušotini je vrlo sličan modelu strujanja u cjevovodu (u principu se u jednažbama zamijene indeksi p s indeksom w). Potrebno je zamijeniti parametre:

$$\begin{aligned} D_p &\rightarrow D_w \\ h_p &\rightarrow h_w \\ A_p &\rightarrow A_w \\ A_{cv,p} &\rightarrow A_{cv,w} \end{aligned}$$

pri čemu su d_w , h_w , A_w i $A_{cv,w}$ promjer bušotine, visina hrapavosti, poprečni presjek strujanja i površina segmenta bušotine preko kojeg se izmjenjuje toplinski tok. Jednažba promjene tlaka jedina ima strukturnu razliku jer sada mora sadržavati i hidrostatski tlak:

$$p_{CO2,w,1}^j = p_{CO2,w,2}^j - \rho_{CO2,w}^j g \Delta L_w^j + \frac{f L_p^j}{D_p} \frac{1}{2} \rho_{CO2}^j (w_{CO2}^j)^2$$

pri čemu je ΔL_w^j visina segmenta bušotine na koji se odnosi porast hidrostatskog tlaka u smjeru strujanja CO₂. Kod izmjene toplinskog toka razlika tem-

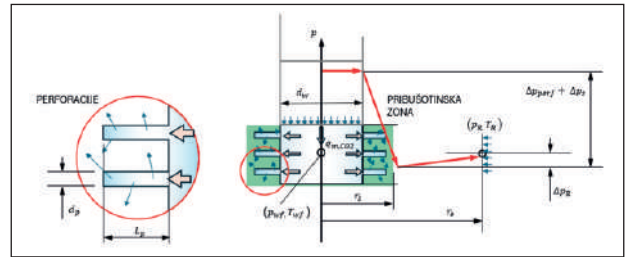
peratura se odnosi na temperaturu CO₂ u bušotini i temperaturu tla u razini segmenta:

$$\Delta T_w = T_{CO2}^j - T_{R,w}^j$$

Izlazni tlak u zadnjem segmentu je dinamički tlak na dnu bušotine $p_{wf} = p_{CO2,w,2}^N$. Slično vrijedi i za temperaturu $T_{wf} = T_{CO2,w,2}^N$ i ostala termodinamička svojstva $(\rho_{wf}, h_{wf}) = f_{EOS}(p_{wf}, T_{wf})$.

2.3. Matematički model pada tlaka u perforacijama i pribušotinskoj zoni

Prolaz CO₂ iz područja dna bušotine u ležište je proporcionalan razlici tlakova između dna bušotine i ležišta, pri čemu zbog vrlo naglog lokalnog pada tlaka u području perforacija i pribušotinske zone dolazi do hlađenja CO₂ uslijed Joule-Thomsonovog efekta. Nagli pad tlaka je uvjetovan pretpostavkom o kratkom zadržavanju CO₂ u tom području. Glavne parametre modela pada tlaka u perforacijama i pribušotinskoj zoni prikazuje Slika 2., a proračun je baziran prema knjizi Proizvodno inženjerstvo nafte i plina [9].



Slika 2. Shema utiskivanja CO₂ u području perforacija i pribušotinske zone

Ukupni pad tlaka između dna bušotine i ležišnog tlaka pri strujanju CO₂ se sastoji od tri dijela

$$\Delta p = \Delta p_{perf} + \Delta p_s + \Delta p_R$$

pri čemu Δp_{perf} , Δp_s i Δp_R predstavljaju padove tlakova u perforacijama, pribušotinskoj zoni i ležištu. Pri tome su dominantna prva dva člana u kojima dolazi i do značajnog hlađenja CO₂. Pojedini članovi se mogu izraziti preko bezdimenzijskih značajki

$$\begin{aligned} \Delta p_{perf} &= \frac{q_{v,CO2} B_{g,CO2} \overline{\mu}_{CO2}}{2\pi k_R h_R} (s_p + s_{dp} + D_{dp} q_{v,CO2}) \\ \Delta p_s &= \frac{q_{v,CO2} B_{g,CO2} \overline{\mu}_{CO2}}{2\pi k_R h_R} \left(s_R + D \left(\frac{\beta_z}{\beta_R} - 1 \right) \left(1 - \frac{r_w}{r_f} \right) + 1 \right) q_{v,CO2} \\ \Delta p_R &= \frac{q_{v,CO2} B_{g,CO2} \overline{\mu}_{CO2}}{2\pi k_R h_R} p_D \end{aligned}$$

Član $B_{g,CO2}$ predstavlja volumni faktor CO₂ s obzirom na prosječnu gustoću $\overline{\rho}_{CO2}$ i gustoću pri standardnim uvjetima. Član $\overline{\mu}_{CO2}$ predstavlja prosječnu

viskoznost CO₂, a k_R i h_R predstavljaju propusnost i debljinu ležišta koje je potrebno zadati.

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

$$D_{dp} = \frac{k_R h_R \beta_{dp} \overline{\rho_{CO_2}}}{2\pi \overline{\mu_{CO_2}} r_w (L_p N_p)^2}$$

Član $\beta_{dp} = 8^{-8}/k_{dp}^{1.2}$ je faktor turbulencije u zoni perforacije, a k_{dp} propusnost u zoni perforacija. Član r_w je procijenjeni polumjer perforacija ($r_w = d_p/2$), a L_p i N_p predstavljaju duljinu perforacija i ukupni broj perforacija.

Članovi r_w i r_s predstavljaju polumjer bušotine i radijus crpljenja bušotine (treba ju zadati). Članovi β_s i β_R predstavljaju faktore turbulencije u pribušotinskoj zoni i ležištu, a prema Firoozabadiju i Katzu [10] izračunavaju se iz izraza $\beta_s = 8^{-8}/k_s^{1.2}$ i $\beta_R = 8^{-8}/k_R^{1.2}$. Dok je propusnost ležišta k_R zadana i poznata, vrijednost propusnosti u pribušotinskoj zoni k_s se može odrediti iz izraza

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

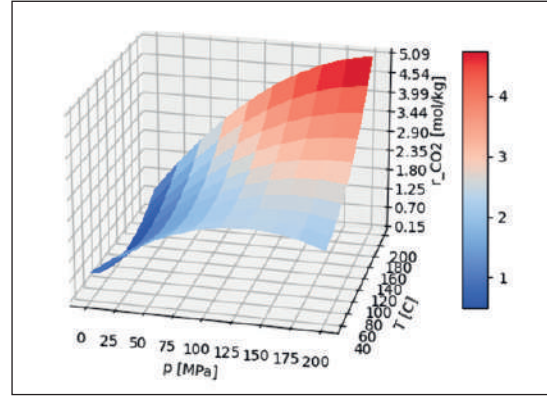
pri čemu je r_s procijenjeni radijus pribušotinske zone promjenjive propusnosti.

Pad tlaka u ležištu proporcionalan je bezdimenzijskom tlaku p_D koji za pretpostavku konstantnog tlaka na vanjskoj granici izračunavamo iz izraza $p_D = \ln(r_w/r_s)$. Volumni protok CO₂ dobijemo tako da maseni protok podijelimo s prosječnom gustoćom $q_{v,CO_2} = q_{m,CO_2}/\overline{\rho_{CO_2}}$. Svi uprosječeni fizikalni parametri su izračunati kao aritmetička sredina parametara na dnu bušotine i ležišnim uvjetima ($\overline{\rho_{CO_2}}, \overline{\mu_{CO_2}} = f_{EOS}(\overline{p}, \overline{T})$ pri čemu su uprosječeni tlak i temperatura $\overline{p} = 0.5(p_{wf} + p_R)$ i $\overline{T} = 0.5(T_{wf} + T_R)$.

2.4. Matematički model odziva tlaka ležišta pri utiskivanju CO₂

Ovaj model je baziran na radu Tan et al. [11] i glavni cilj mu je procijeniti porast tlaka ležišta p_R u postupku utiskivanja CO₂. Kako utisnuti CO₂ utječe na porast tlaka ležišta mijenjaju se i uvjeti uzvodno od ležišta, odn parametri u bušotini i površinskoj opremi. Prema referenci, glavni izraz koji povezuje rezultirajući tlak ležišta i količinu utisnutog plina G_{in} je

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



Slika 3. Omjer otopljenog CO₂ u vodi prema [12]

pri čemu je p_{Ri} početni tlak ležišta, Z_R i Z_{Ri} faktori kompresibilnosti pri trenutnom i početnom tlaku ležišta. Član G_p je kumulativna proizvodnja plina, a G je početna količina plina u ležištu. Članovi S_{wi} i S_{oi} su izvorna zasićenost ležišta vodom i plinom. Članovi C_f i C_w predstavljaju kompresijske faktore stijene i vode. Član r_{CO_2} predstavlja omjer otopljenog CO₂ u vodi i općenito je funkcija tlaka i temperature $r_{CO_2} = f(T_R, p_R)$. U ovom radu je korištena korelacija Khoshraftara i Ghaemija [12] koju grafički prikazuje Slika 3.

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

2.5. Tijek proračuna

Gornji podmodeli se sastoje od matematičkih formula koje su u ovom radu spregnute u zajednički matematički model kojeg je potrebno, zbog nelinearnosti u sustavu, rješavati iterativno. Kako je već napomenuto, nepoznati fizikalni i termodinamički parametri CO₂ se računaju putem jednadžbe stanja za CO₂. Tijek proračuna je eksplicitna vremenska integracija u diskretnim koracima (marširajući tijekom vremena). Eksplicitna integracija je moguća jer je pretpostavljeno kvazistacionarno strujanje CO₂ koje ne uzima u obzir promjenu okolišnih parametara, nego uzima samo prosječne godišnje vrijednosti za, primjerice, okolišnu temperaturu zraka ili početne uvjete u spremniku CO₂. Tijekom integracije dolazi do promjene ležišnog tlaka, a time i svih ostalih parametara procesa.

Algoritam prvo učitava početni tlak ležišta, strukturu sustava (duljinu cjevovoda, dubinu bušotine, promjer bušotine, skin faktor i sl.) i procesne parametre (početnu temperaturu i tlak CO₂, okolišnu temperaturu i sl.). S obzirom na očekivani protok CO₂

rješenje spregnutog sustava jednadžbi mora zadovoljiti neka ograničenja:

$$\begin{aligned} P_{CO2.1} &= P_{D.set} \\ P_{CO2.5} &< P_{CO2.4.max} \\ T_{D.perf} &> T_{CO2.min} \\ q_{m.CO2} &< q_{m.CO2.max} \end{aligned}$$

Riječima, tlak nakon pripreme za transport cjevovodom mora biti na nazivnom tlaku cjevovoda, tlak nakon pumpanja za utis mora biti niži od maksimalno dozvoljenog, a temperatura nakon pada tlaka u perforacijama i pribušotinskoj zoni mora biti iznad minimalno dopuštene. Minimalno dopuštena temperatura mora osigurati da ne dođe do nastajanja hidrata ili zamrzavanja ležišne vode, dok nije dozvoljeno niti prelazak CO₂ u kapljevito područje. Rezultirajući maseni protok mora biti manji od maksimalno dopuštenog kako zbog prevelike brzine strujanja CO₂ ne bi došlo do erozije materijala cjevovoda ili bušotine.

Algoritam je razvijen i implementiran od strane autora ovog rada u integriranom skriptnom programu Python koji nudi mogućnost povezivanja s mnogobrojnim modulima, od kojih bi autori ovdje naglasili CoolProp (jednadžba stanja za CO₂), NumPy (manipuliranje velikim nizovima brojeva), SciPy (numeričko iterativno rješavanje nelinearnih sustava jednadžbi) i Matplotlib (grafički prikaz rezultata).

3. Analiza slučaja: utiskivanje CO₂ u akvifer u uvjetima potkritičnog tlaka

Svrha ove analize slučaja je procjena termodinamičkih parametara i specifičnih utroška toplinske i električne energije u postupku utiskivanja CO₂ u ležište koje sadrži vodu, a time odgovara matematičkom opisu danom u prethodnom poglavlju. Iako je metoda predstavljena u ovome radu primjenjiva na široki spektar ulaznih parametara, za ovu analizu slučaja

Tablica 1. Postavke analize slučaja: parametri površinske opreme

Parametar	Vrijednost	Parametar	Vrijednost
$P_{CO2.0}$	7 bar	$P_{CO2.k}$	70 bar
$T_{CO2.0}$	25 °C	$T_{k.set}$	25 °C
$q_{m.CO2.max}$	15 kg/s	$P_{D.set}$	80 bar
N_k	5	L_{vis}	40 km
η_{is}	0.8	d_{vis}	0.5 m
$P_{CO2.4.max}$	150 bar	N	20
N_w	10	T_{ok}	25 °C
h_{vis}	0.05 mm		

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

Parametar	Vrijednost	Parametar	Vrijednost
d_w	0.2 m	N_D	72
L_w	1650 m	s	5
h_w	0.05 mm	r_s	0.3 m
r_D	6.5 mm		
L_D	30 cm		

Tablica 3. Postavke analize slučaja: parametri ležišta

Parametar	Vrijednost	Parametar	Vrijednost
P_{Ri}	190 bar	C_w	10.25e-4 MPa ⁻¹
T_R	70 °C	G_D	15e8 m ³
k_R	2.5 mD	G	20e8 m ³
h_R	50 m	A	0.5
S_{wi}	0.25	ω	0.1
C_f	4.95e-4 MPa ⁻¹	r_e	250 m

odabrani su neki tipični parametri na temelju iskustva i pregleda literature od strane autora.

3.1. Postavke analize slučaja

Postavke za numerički proračun su navedene u tablici, a vrijednosti su procijenjene uglavnom na temelju općeg znanja i literaturnih navoda.

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

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

Riječima, minimalna dopuštena temperatura je maksimalna vrijednost između vrijednosti 5 °C i vrijednosti temperature suhozasićenog CO₂ pri tlaku p_{perf} uvećanom za 5 °C. Vrijednost od 5 °C osigurava praktični faktor sigurnosti.

3.2. Analiza rezultata: ovisnost o količini utisnutog CO₂

Simulacija je provedena s vremenskim korakom od 5 godina, i u tom razdoblju ostvarena su ukupno četiri vremenska koraka koji su prikazani u analizi rezultata. Slika 4. prikazuje ovisnost glavnih parametara simulacije (tlak, temperatura, izmijenjeni specifični

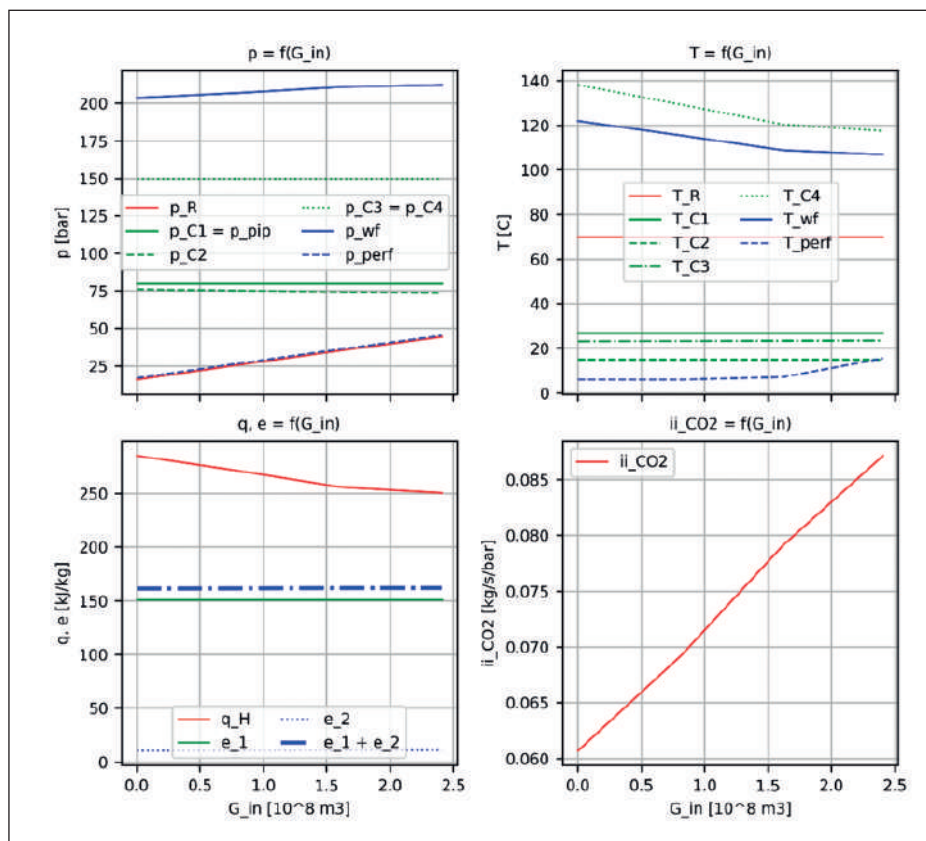
radovi i topline, kao i injektivnost CO₂) u ovisnosti o kumulativno utisnutoj količini CO₂ (G_{in}). Oznake na slici odgovaraju oznakama na shemi modela prikazanog na Slici 1.

Specifični utrošak rada podijeljen je na specifični utrošak za pripremu transportom cjevovodom ($e_1 = \sum_{i=1}^{N_k} w_{k,i} + w_{p,1}$) i pripremu za utiskivanje u bušotinu ($e_2 = w_{p,2}$). Injektivnost CO₂ je u ovom radu definirana kao omjer ukupnog masenog protoka CO₂ i razlike tlakova na dnu bušotine i ležišnog tlaka.

$$I_{i,CO_2} = \frac{q_{m,CO_2}}{p_{wf} - p_R}$$

S obzirom na to da se s vremenom povećava količina utisnutog plina, povećava se i protutlak ležišta kao i gustoća CO₂ na dnu bušotine, čime se prema rezultatima prikazanim u ovom radu, injektivnost CO₂ može u tom razdoblju povećavati. Potrebna su daljnja unaprjeđenja modela i ispitivanja kako bi se to potvrdilo.

Vidljivo je kako tlak ležišta raste s porastom utisnutog CO₂, a raste i njegova injektivnost. Specifični utrošak energije je približno isti za sve radne točke, a količina potrebne dovedene specifične topline je sve manja. To se može objasniti na način da porastom tlaka ležišta pad tlaka u perforacijama i pribušotinskoj zoni sve manji pa je rezultirajuća temperatura nakon



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

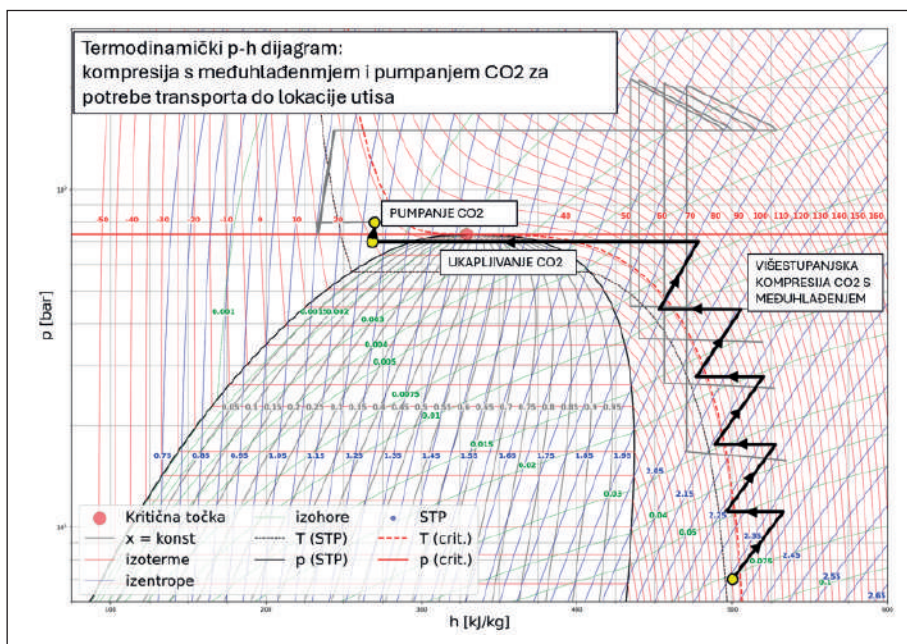
prigušenja strujanja uslijed Joule-Thomsonovog efekta sve viša s većom količinom utisnutog CO₂. Rezultirajući realizirani maseni protok kroz jednu bušotinu je oko 11 kg/s, odn. 110 kg/s ukupno za svih 10 bušotina.

3.3. Analiza rezultata u termodinamičkim p-h dijagramima

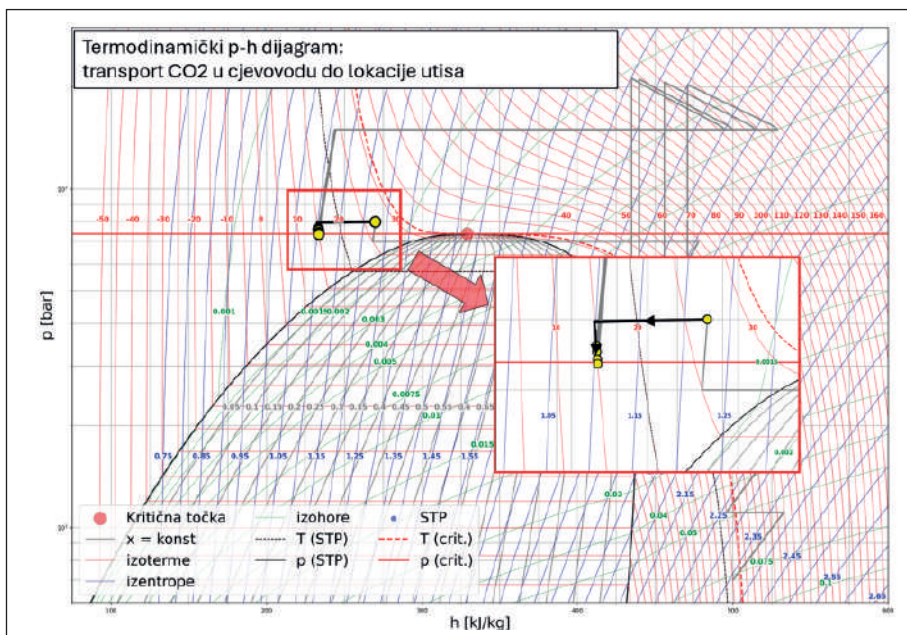
Uobičajeni način detaljnog prikaza procesa je pomoću termodinamičkih p-h (tlak-entalpija) dijagrama. Cjelokupni proces je prikazan na Slikama 5. – 8., a odnose se na svaku zasebnu fazu modeliranja: (1) priprema za transport cjevovodom, (2) transport cjevovodom

na lokaciju utisa, (3) pripremu CO₂ za utiskivanje i strujanje u bušotini i (4) strujanje između dna bušotine i ležišta kroz perforacije i pribušotinsku zonu.

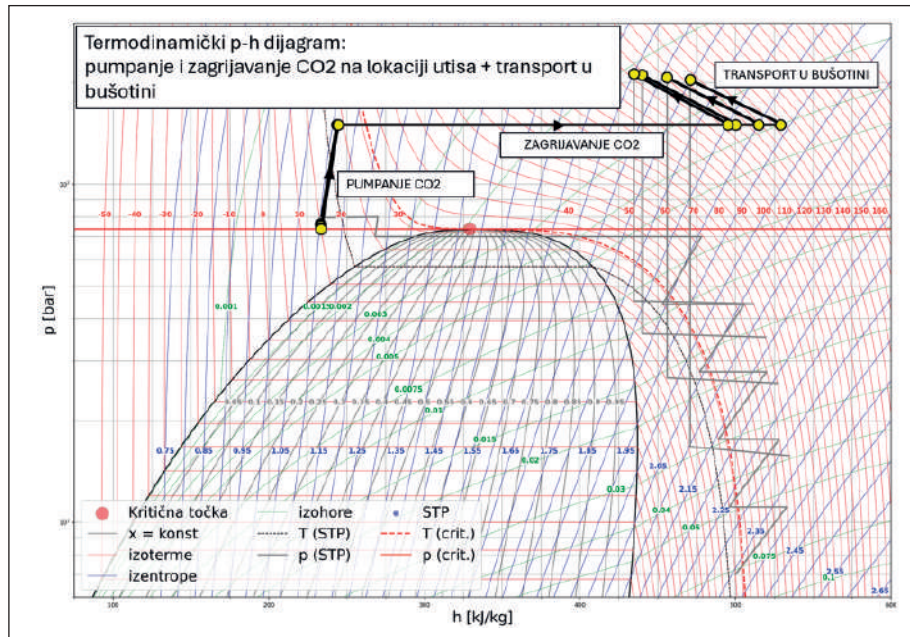
Proces počinje pripremom CO₂ za transport cjevovodom, kako prikazuje Slika 5. Vidljiv je proces višestupanjske kompresije s međuhlađenjem pri čemu se plinoviti CO₂ dovodi na tlak $p_{CO_2,k}$ i hlađenjem na konačnu temperaturu $T_{k,set}$. Nakon ukapljivanja pumpanjem se kapljevit CO₂ prevodi u *dense* fazu na natkritični tlak $p_{D,set}$. Ukupni specifični utrošak rada svih stupnjeva kompresije je 150 kJ/kg, a pumpanja 1.6 kJ/kg. Specifična odvedena toplina pri ukaplji-



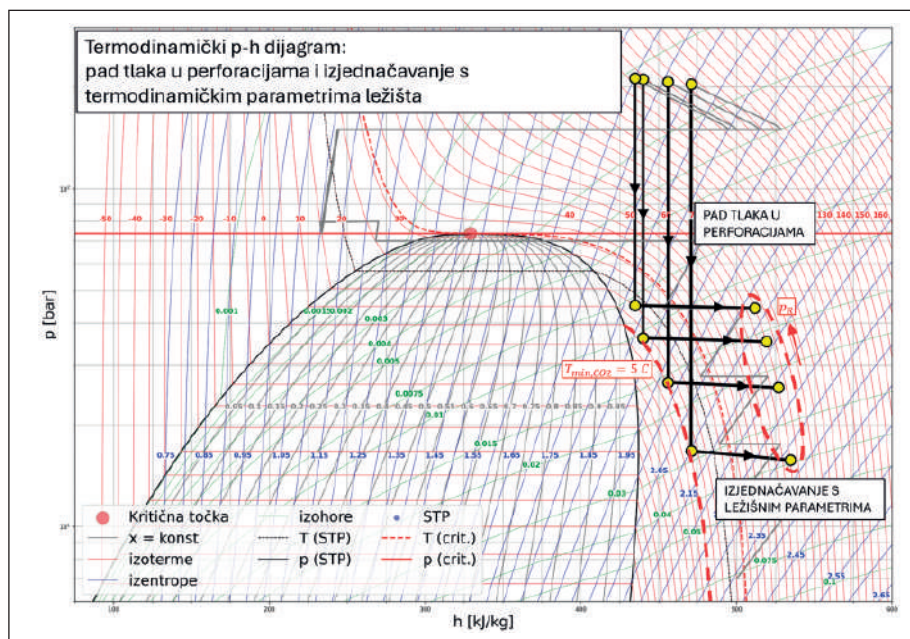
Slika 5. Termodinamički p-h dijagram procesa: višestupanjska kompresija s međuhlađenjem i pumpanjem



Slika 6. Termodinamički p-h dijagram procesa: transport CO₂ cjevovodom do lokacije utisa



Slika 7. Termodinamički p-h dijagram procesa: pumpanje i zagrijavanje CO₂ i transport u bušotini.



Slika 8. Termodinamički p-h dijagram procesa: pad tlaka u perforacijama i izjednačavanje s parametrima ležišta

vanju na tlaku kondenzacije je veća od -200 kJ/kg. Ovaj dio procesa je isti za sve radne točke jer ovisi isključivo o parametrima za transport CO₂.

Termodinamički prikaz transporta je u *dense* fazi, pri čemu transportirani CO₂ poprima temperaturu okoline (T_{ok}), a zbog viskoznosti dolazi i do pada tlaka, pri čemu je moguć prelazak u kapljevitu fazu. Proces prikazuje Slika 6.

Nakon transporta CO₂ na lokaciju utisa treba ga pripremiti za utiskivanje, Slika 7., tlačenjem na povišeni tlak (radi ostvarivanja većeg protoka) i za-

grijavanjem kako bi se izbjeglo područje preniskih temperatura nakon ekspanzije između dna bušotine i ležišnih uvjeta.

Kod pumpanja CO₂ vidljiv je porast entalpije od 15 kJ/kg, što nije značajan utrošak rada, ali je zato specifični utrošak topline u svim točkama procesa iznad 250 kJ/kg. To je iznimno važno ako pogledamo pad tlaka u perforacijama i pribušotinskoj zoni kojeg prikazuje Slika 8.

Vidljivo je kako je procijenjeni pad tlaka u perforacijama iznosi gotovo 200 bar u prvom koraku,

te se postupno smanjuje kako tlak ležišta u idućim koracima raste. Pad temperature je također značajan, ali procijenjena temperatura na izlazu iz perforacija i pribušotinske zone nije niža od $T_{min.CO_2}$, niti je CO_2 ušao u fazno područje kapljevine.

4. Zaključak

Ovaj rad predstavlja spregnuti model proračuna termodinamičkih svojstava CO_2 pri njegovom komprimiranju, pumpanju i zagrijavanju za potrebe transporta i utisa u iscrpljeno plinsko ležište zasićeno vodom. Proračun je proveden na jednom hipotetskom primjeru, a rezultati pokazuju kvalitativno očekivani trend u termodinamičkim svojstvima CO_2 . Specifični utrošak energije za grijanje je u svim radnim točkama procesa bio iznad 250 kJ/kg, što predstavlja određeni trošak kojeg treba uzeti u obzir prilikom utiskivanja CO_2 u ležište potkrićnog tlaka. Specifični utrošak topline pada s porastom

ležišnog tlaka. Specifična potrošnja energije za potrebe transporta CO_2 je dominantno na strani višestupanjske kompresije, pri čemu iznosi iznad 150 kJ/kg, dok pumpanje odn. povisivanje tlaka CO_2 u kapljevitom stanju ne zahtijeva značajne količine energije. Značaj razvoja ovakvih modela je i u činjenici da mnoge parametre u ležištu određujemo posredno putem hidrodinamičkih mjerenja, te ne postoji drugi način da odredimo potrebnu specifičnu toplinu zagrijavanja CO_2 prije ulaska u bušotinu osim modeliranjem.

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

Reference

- [1] Eiken, O., Ringrose, P., Hermanrud, C., Nazarian, B., Tore A. Torp, T. A., and Høier, L., (2013). Importance of Pressure Management in CO_2 Storage. *Energy procedia* 1(1), 5541–5548.
- [2] Verma Y, Vishal V and Ranjith PG (2021). Sensitivity Analysis of Geomechanical Constraints in CO_2 Storage to Screen Potential Sites in Deep Saline Aquifers. *Front. Clim.* 3:720959. doi: 10.3389/fclim.2021.720959
- [3] Ruana B, Xua R, Wei L, Ouyanga X, Luoa F, Jianga P (2013). Flow and thermal modeling of CO_2 in injection well during geological sequestration – *International Journal of Greenhouse Gas Control* 19(2013) 271–280
- [4] V. E. Onyebuchi, A. Kolios, D. P. Hanak, C. Biliyok, V. Manovic (2017). A systematic review of key challenges of CO_2 transport via pipelines. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.06.064>
- [5] Hongfang Lu, Xin Ma, Kun Huang, Lingdi Fu, Mohammadamin Azimi (2020). Carbon dioxide transport via pipelines: A systematic review. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121994>
- [6] The Python Language Reference; URL: <https://docs.python.org/3/reference/> last access: 26. 5. 2022.
- [7] R. Span and W. Wagner. A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 25:1509–1596, 1996. doi:10.1063/1.555991.
- [8] Bell, I., Wronski, J., Quoilin, S., Lemort, V.; Pure and Pseudo-pure Fluid Thermophysical Property Evaluation and the Open-Source Thermophysical Property Library CoolProp; *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014, 53, 6, 2498–2508
- [9] Marin Čikeš: „Proizvodno inženjerstvo nafte i plina“, sveučilišni udžbenik, nakladnik Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2015.
- [10] Firoozabadi, A., Katz, D.: “An Analysis of High-Velocity Gas Flow Through Porous Media“, *J Pet Technol* 31(02): 211–216. Paper Number: SPE-6827-PA doi: doi.org/10.2118/6827-PA
- [11] Tan, X., Shi, J., Hui, D., Li, Q., Wu, T.: “Material Balance Method and Dynamic Pressure Monitoring for Water-Bearing Gas Reservoirs with CO_2 Injection“, *Energies* 2023, 16, 4592. doi: doi.org/10.3390/en16124592
- [12] Khoshraftar Z., Ghaemi, A.: “Prediction of CO_2 solubility in water at high pressure and temperature via deep learning and response surface methodology“ (case report), *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering* Volume 7, June 2023, 100338, doi: doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100338