SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

KAROLINA NOVAK

MODELIRANJE POVRŠINSKOGA TRANSPORTA I GEOLOŠKI ASPEKTI SKLADIŠTENJA UGLJIKOVA DIOKSIDA U NEOGENSKA PJEŠČENJAČKA LEŽIŠTA SJEVERNE HRVATSKE NA PRIMJERU POLJA IVANIĆ

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2015.

UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF MINING, GEOLOGY AND PETROLEUM ENGINEERING

KAROLINA NOVAK

SURFACE TRANSPORTATION MODELLING AND GEOLOGICAL ASPECTS OF CARBON-DIOXIDE STORAGE INTO NORTHERN CROATIAN NEOGENE SANDSTONE RESERVOIRS, CASE STUDY IVANIĆ FIELD

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

KAROLINA NOVAK

MODELIRANJE POVRŠINSKOGA TRANSPORTA I GEOLOŠKI ASPEKTI SKLADIŠTENJA UGLJIKOVA DIOKSIDA U NEOGENSKA PJEŠČENJAČKA LEŽIŠTA SJEVERNE HRVATSKE NA PRIMJERU POLJA IVANIĆ

DOKTORSKI RAD

Mentori
Prof. dr. sc. Katarina Simon
Prof. dr. sc. Tomislav Malvić

Zagreb, 2015.

Velika hvala mojim mentorima, prof. dr. sc. Katarini Simon na ukazanom povjerenju i razumijevanju, prenesenom znanju, potpori i svim savjetima i uputama prilikom izrade rada te prof. dr. sc. Tomislavu Malviću na pristupačnosti, iznimnoj pomoći kod osmišljavanja teme disertacije, stalnom usmjeravanju u istraživačkom radu i dragocjenim sugestijama.

Velika hvala članovima povjerenstva za ocjenu rada, prije svega prof. dr.sc. Nediljiki Gaurina-Međimurec, a zatim i prof.dr.sc. Zdenku Krištaforu i prof. dr. sc. Gordani Medunić, koji su svojim vrijednim savjetima doprinjeli kvaliteti disertacije.

Posebno bih se zahvalila i prof. dr. sc. Josipi Velić na pruženoj podršci i pomoći tijekom izrade doktorskog rada.

Hvala mojim kolegama te neposrednim rukovoditeljima na razumijevanju i podršci.

Zahvaljujem se i mojoj dragoj obitelji, prije svega majci, zatim sestri, šogoru i dragom Alanu na brojnim savjetima iz struke, kao i svim bližnjima, onima koji su uvijek bili tu i spremni na pomoć.

SAŽETAK

Modeliranje površinskoga transporta i geološki aspekti skladištenja ugljikova dioksida u neogenska pješčenjačka ležišta Sjeverne Hrvatske na primjeru polja Ivanić

Ključne riječi: ugljikov dioksid (CO_2), površinski transport, skladištenje CO_2, geostatističko kartiranje, mineralno uzamčivanje, rizik migracije, neogenska pješčenjačka ležišta, polje Ivanić, Savska depresija, Hrvatska

Tehnologija kaptiranja i skladištenja CO_2 prepoznata je kao jedna od uspješnih za ublažavanje klimatskih promjena, a iscrpljena polja ugljikovodika predstavljaju realnu mogućnost za njenu primjenu. Predmet istraživanja su neogenska (gornjomiocenska) pješčenjačka ležišta ugljikovodika Savske depresije, a kao tipsko, odabrano je polje Ivanić.

S ciljem izračuna kapaciteta naftnih ležišta, Gama 3 i Gama 4, dostupnog za skladištenje CO_2, geostatističkim metodama (obično i indikatorsko krigiranje te sekvencijske Gaussove simulacije) procijenjena je distribucija petrofizikalnih parametara. Simulacijom utiskivanja CO_2, koja se zasniva na materijalnom uravnoteženju svih pridobivenih i utisnutih fluida, dobivena je razina praktičnog kapaciteta uskladištenja. Vrijednost početnog ležišnog tlaka korištena je kao konačna vrijednosti do koje se provodi utiskivanje CO_2.

Potencijalni putovi migracije CO_2 iz podzemnog skladišta uključuju rasjede, pukotine, bušotine, ali i izolatorske stijene. Rizik migracije kroz izolatorske stijene u dosadašnjim istraživanjima je marginaliziran. Predlaže se izračun vjerojatnosti očuvanja ležišta zasićenog s CO_2 primjenom metodologije geološke vjerojatnosti pojave ležišta, ali i nužnost laboratorijskog ispitivanja izolatorskih stijena na propusnosti za CO_2. U tu svrhu je osmišljen uređaj, koji je prijavljen u Registar prijava patenata Hrvatskog zavoda za intelektualno vlasništvo. Mogućnost mineraloškog uzamčivanja za ležišta polja Ivanić izvedena je koristeći analogiju s objavljenim podatcima o provedenim istraživanjima na drugim ležištima.

Sigurnost procesa transporta se povećava ukoliko se CO_2 transportira u superkritičnom stanju. Utiskivanjem CO_2 u tekućem stanju povećava se učinkovitost i sigurnost skladištenja. Model transporta i utiskivanja CO_2 izrađen je primjenom softvera *HYSYS*, pažljivim odabirom uvjeta, kako bi se postigla ravnoteža između sigurnosti i učinkovitosti transporta i skladištenja.

EXTENDED ABSTRACT

SURFACE TRANSPORTATION MODELLING AND GEOLOGICAL ASPECTS OF CARBON-DIOXIDE STORAGE INTO NORTHERN CROATIAN NEOGENE SANDSTONE RESERVOIRS, CASE STUDY IVANIĆ FIELD

Key words: carbon dioxide (CO_2), surface transport, CO_2 storage, geostatistical mapping, mineral trapping, migration risk, Neogene sandstone reservoirs, the Ivanić Field, Sava Depression, Croatia

Carbon Capture and Storage Technology (abbr. CCS) is recognized as one of the most successful method in climate changes mitigation. Depleted hydrocarbon reservoirs represent a realistic option for its application. The subject of research are Neogene (Upper Miocene) sandstone hydrocarbon reservoirs in the Sava Depression, represented by the Ivanić Field case study. Teoretical storage capacity for some aquifers and hydrocarbon reservoirs in the Republic of Croatia has been assesed on $188.83 \cdot 10^6$ t within the 6th Framework Programme projects (FP6), CASTOR and GeoCapacity. Calculation was made by using a simplified methodology based on data on ultimate recoverably reserves. The storage capacity for the Ivanić Field is assessed on $5.496 \cdot 10^6$ t. For more accurate assessment distribution of petrophysical parameters must be done, which is possible by using different geostatistical, deterministic and stochastic, assessment methods. Within the scope of dissertation, variogram analysis and mapping of the Ivanić field's reservoir variables were done. Calculated volume of CO_2 which can be injected after the Enhanced Oil Recovery (EOR) project, up to conditions of initial reservoir pressure, is on the level of $13.722 \cdot 10^6$ t. It was also simulated using material balance equation for produced and injected fluid in the MBAL program module. Obtained value ($3.705 \cdot 10^6$ t) is of the practical capacity level.

CO_2 geologic storage system must allow permanent and safe disposal of CO_2 (of the order of 10^4-10^5 years). Although migration of CO_2 through active and abandoned wells, fractures and faults is a real possibility, these issues are well investigated so far, such attention has not been paid to reservoir seal rocks migration pathway. Probability of preserving reservoirs saturated by CO_2 is done by applying the probability of successful discovery methodology (Probability of Success, abbr. POS). By testing seal rocks permeability the

hypothesis of the need for laboratory tests was justified and for that purpose, in the scope of dissertation, an innovation „Chambers for testing of isolator rocks impermeability for carbon-dioxide accumulated in reservoir below seal" was designed, which was awarded with a silver medal at the International exhibition of innovation and modernization, INOVA 2013. Temporary, the patent is under verification of the satate authority institution.

Mineral trapping mechanism is the safest mechanism for permanent CO_2 retention, but due to long process, this phenomenon is still quite unexplored. Possibility of mineral trapping for the Sava Depression's hydrocarbon reservoirs is done by analogy with published data of other projects. Sandstones composed of quartz, dolomite and K-feldspar, as it is case in the target sandstones may be considered favorable for mineralization, but there is no significant CO_2 binding capacity due to lack of alkaline earth metals (Ca and Mg) and/or mafic rocks fragments. Given that some clay minerals, (such as anorthite, zeolite, smectite, etc) are considered reactive, mineralisation may occur in transitional lithofacies. Accurate assessment could be obtained after many years of research in controlled laboratory conditions. In CO_2 geological storage the temperature represents an important factor because it significantly affects fluid physical properties, interaction of the CO_2-reservoir fluid-rock system, the trapping mechanisms, and the storage safety. For the effective CO_2 storage pressure and temperature must be above supercritical. However, VILARRASA et al. (2013) analysed changes in stress caused by injecting cold CO_2, and concluded that injection of liquid CO_2 is more favorable regarding energy efficiency and seal rock mechanical stability. The changes in fluid pressure and temperature can lead to gas phase appearance causing different problems. Modelling of CO_2 pipeline transportation was done in a specialized software (*HYSYS*) by using a part of exsisting pipeline system. The transportation conditions were carefully selected to achieve a balance between transport safety, storage efficiency and migration risk reduction. The values of the inlet temperature (40 ° C, 65 ° C and 80 ° C) and inlet pressure (140 bar, 180 bar and 200 bar) were carefully chosen to meet criteria of pipeline transportation in supercritical state and its injection into the reservoir in liquid state. Simulation results showed that for the fluid phase preservation, a sufficient supply is needed because, due to the pipeline lenght, the heat transfer coefficient significantly influences the change in phase equilibria. Preservation of supercritical fluid flow requires huge energy demand for heating, putting into question project's viability. In order to maintain fluid temperature through the selected pipeline system, mass flow should be greater than 20 000 kg/ h. Regarding power consumption, temperature of 40 ° C and pressure of 140 bar was selected as most suitable.

As depositional environment, structure and Neogene lithofacies in the Ivanić Field completely fit into the geological history of Croatian Pannonian Basin System evolution or into individual structures in that area, the model of CO_2 injection and storage made in this dissertation can be considered applicable throughout the whole area.

SADRŽAJ

1. UVOD.....1

2. ZAKONSKA REGULATIVA ZA POSTUPANJE S CO_2 I PREUZETE OBVEZE SMANJENJA EMISIJA.....9

2.1. *Kyotski* protokol.....10

2.2. Očekivanja u post-kyotskom periodu.....11

2.3. Geološko skladištenje CO_2.....12

3. OSNOVNA FIZIKALNA I KEMIJSKA SVOJSTVA CH_4 I CO_2.....14

3.1. Osnovna fizikalna i kemijska svojstva metana (CH_4).....14

3.2. Osnovna fizikalna i kemijska svojstva ugljikova dioksida (CO_2).....16

4. DOSADAŠNJA ISKUSTVA KOD UTISKIVANJA CO_2 U PODZEMLJE 19

4.1. Projekt kaptiranja i skladištenja CO_2 u polju *Sleipner* (Norveška).....24

4.2. Kaptiranje i utiskivanje CO_2 u polje *Weyburn* (Kanada).....26

4.3. Utiskivanje CO_2 u pješčenjake *Frio* (SAD).....28

4.4. Utiskivanje CO_2 u propusne slojeve unutar Sjevernonjemačkog bazena (Njemačka).....29

5. STRATIGRAFSKI I TEKTONSKI RAZVOJ SAVSKE DEPRESIJE TE GEOLOŠKE KARAKTERISTIKE POLJA IVANIĆ…….....…….....30

6. GEOSTATISTIČKE OSNOVE PRIMJENJENIH TEHNIKA KARTIRANJA U GORNJOPANONSKIM LEŽIŠTIMA POLJA IVANIĆ.....37

6.1. Matematičke osnove krigingiranja.....37

6.2. Teorijske osnove geostatističkih simulacija.....40

6.3. Kartiranje gornjopanonskih pješčenjačkih ležišta polja Ivanić.....41

6.3.1. Izradba variograma varijabli ležišta Gama 3 i Gama 4.....43

6.3.2. Izrada determinističkih karata običnim krigiranjem ležišta Gama 3 i Gama 4.....47
6.3.3. Izradba karata indikatorskim krigiranjem ležišta Gama 3 i Gama 4.....51
6.3.4. Izradba stohastičkih karata sekvencijskim Gaussovim simulacijama ležišta Gama 3 i Gama 4.....55
6.3.5. Određivanje korelacije poroznosti i propusnosti.....58

7. METODOLOGIJE PROCJENE KAPACITETA STIJENA ZA SKLADIŠTENJE CO_2 I IZRAČUN KAPACITETA LEŽIŠTA POLJA IVANIĆ ZA SKLADIŠTENJE CO_2 60

7.1. Izračun obujma ležišta i količine CO_2 koju je moguće utisnuti u odabrana ležišta korištenjem jednadžbe stanja realnog plina.....68
7.2. Određivanje kapaciteta odabranih naftnih ležišta za skladištenje CO_2 metodom materijalnog uravnoteženja, u okviru potencijalnog projekta geološkog skladištenja, nakon završetka projekta EOR 73
7.2.1. Pregled pridobivenih ležišnih fluida i stanja rezervi na polju Ivanić.....74
7.2.2. Procjena obujma CO_2 kojeg je moguće utisnuti u ležišta polja Ivanić u programskom modulu *MBAL*.....81

8. KEMIJSKO VEZIVANJE CO_2 OTAPANJEM I TVORBOM NOVIH MINERALA U LEŽIŠNIM STIJENAMA.....86

8.1. Reakcije CO_2 i ležišne vode.....88
8.2. Reakcije CO_2 i minerala ležišne stijene.....89
8.2.1. *In situ* mineralna pohrana CO_2 s primjerima mafitnih i klastičnih stijena.....90
8.2.2. Razmatranje mogućnosti pohrane CO_2 mineralnim uzamčivanjem u slučaju gornjomiocenskih pješčenjaka Savske depresije.....95

9. OČUVANJE GEOLOŠKOG SKLADIŠTA UGLJIKOVA DIOKSIDA…….....99

9.1. Procjena geološke vjerojatnosti očuvanja gornjomiocenskih ležišta polja Ivanić zasićenih s CO_2.....99

9.1.1. Kategorija zamke.....101

9.1.2. Kategorija ležišta.....102

9.1.3. Kategorija matičnih stijena.....102

9.1.4. Kategorija migracije.....103

9.1.5. Kategorija očuvanja ugljikovodika.....103

9.1.6. Konačni izračun vjerojatnosti očuvanja ležišta zasićenog s CO_2 104

9.2. Mehanička stabilnost krovinskog izolatora.....106

9.3. Mehanički integritet bušotine i mogući putovi migracije CO_2.....118

9.4. Komora za ispitivanje propusnosti izolatorskih stijena za CH_4 i CO_2.....122

9.4.1. Model jednostavnog eksperimentalnog uređaja.....125

10. PROJEKTIRANJE POVRŠINSKOG SUSTAVA TRANSPORTA ZA POTREBE SKLADIŠTENJA CO_2 130

10.1. Modeliranje uvjeta transporta CO_2 za utiskivanje u polje Ivanić u programu *HYSYS*.....132

10.1.1. Optimiranje transportnog sustava CO_2 za utiskivanje u polje Ivanić.....139

11. DISKUSIJA REZULTATA ISTRAŽIVANJA.....154

12. ZAKLJUČCI.....163

13. LITERATURA.....168

13.1. Objavljeni radovi.....168

13.2. Stručna izvješća, elaborati i rudarski projekti…….....180

13.3. Zakonska regulativa i međunarodni sporazumi…….…….……182

13.4. Internetske poveznice……...……..182

POPIS SLIKA

Slika 3-1.Molekula metana.....14
Slika 3-2. Molekula ugljikova dioksida.....17
Slika 3-3. Fazni dijagram CO_2 18
Slika 4-1. Smjestišta CCS projekata.....22
Slika 4-2. Mehanizmi uzamčivanja CO_2.....23
Slika 4-3. Skica struktura i glavnih litostratigrafskih jedinica u polju *Sleipner* u koje se utiskuje CO_2 ili proizvode ugljikovodici.....25
Slika 4-4. Projekt CO2SINK, Ketzin.....29
Slika 5-1. Litostratigrafske i kronostratigrafske jedinice Savske depresije.....33
Slika 5-2. Smještajna karta naftno-plinskog polja Ivanić 34
Slika 5-3. Strukturna karta po krovini ležišta Gama 3.....35
Slika 5-4. Strukturna karta po krovini ležišta Gama 4.....36
Slika 6-1. Karte variogramskih površina za varijable poroznost, debljinu i dubinu ležišta Gama 3 i Gama 4.....43
Slika 6-2. Karta običnog krigiranja za poroznost, ležišta Gama 3.....48
Slika 6-3. Karta običnog krigiranja za debljinu ležišta Gama 3.....48
Slika 6-4. Karta običnog krigiranja za dubinu ležišta Gama 3.....49
Slika 6-5. Karta običnog krigiranja za poroznost, ležišta Gama 4.....49
Slika 6-6. Karta običnog krigiranja za debljinu ležišta Gama 4.....50
Slika 6-7. Karta običnog krigiranja za dubinu ležišta Gama 4.....50
Slika 6-8. Shematski prikaz taložnog okoliša u vrijeme kasnog panona.....51
Slika 6-9. E-tip indikatorskog krigiranja distribucije poroznosti za ležište Gama 3.....54
Slika 6-10. E-tip indikatorskog krigiranja distribucije poroznost za ležište Gama 4.....54
Slika 6-11. E-tip sekvencijskih Gaussovih simulacija distribucije poroznost za ležište Gama 3.....55
Slika 6-12. E-tip sekvencijskih Gaussovih simulacija distribucije poroznost za ležište Gama 4.....56
Slika 6-13. Karta propusnosti ležišta Gama 3 dobivena sekvencijskim Gaussovim simulacijama, E-tip.....57
Slika 6-14. Karta propusnosti ležišta Gama 4 dobivena sekvencijskim Gaussovim simulacijama, E-tip.....57
Slika 6-15. Jednadžba krivulje ovisnosti poroznosti i propusnosti za ležište Gama 3.....59

Slika 6-16. Jednadžba krivulje ovisnosti poroznosti i propusnosti za ležište Gama 4.....60
Slika 7-1. Baza podataka projekta *GeoCapacity*.....64
Slika 7-2. Prikaz velikih „točkastih“ izvora CO_2 u Europi.....63
Slika 7-3. Dijagram toka izračuna ukupnog i pornog obujma ležišta Gama 3 i Gama 4 naftno-plinskog polja Ivanić.....68
Slika 7-4. Topljivost ugljikova dioksida u vodi u ovisnosti o tlaku i temperaturi.....70
Slika 7-5. Faze pridobivanja nafte.....75
Slika 7-6. Planirano buduće pridobivanje nafte na eksploatacijskom polju Ivanić uz istovremeno utiskivanje vode i CO_2 81
Slika 7-7. *MBAL* sučelje za unos ležišnih parametara modela.....84
Slika 7-8. Prikaz količina CO_2 koje je moguće utisnuti u ležišta polja Ivanić nakon završetka projekta *EOR* a do vrijednosti početnog ležišnog tlaka.....85
Slika 9-1. (a) Temperatura i (b) gustoća CO_2 nakon jedne godine utiskivanja 1Mt tekućeg CO_2.....108
Slika 9-2 Oblak CO_2 nakon jedne godine utiskivanja 1Mt (a) hladnog i (b) superkritičnog CO_2.....108
Slika 9-3. Horizontalni pomak jednu godinu nakon utiskivanja a 1Mt CO_2 (a) u tekućem i (b) u superkritičnom stanju te vertikalni pomak za (c) tekući i (d) superkritični CO_2.....110
Slika 9-4. Raspodjela tlaka u dubokoj ležišnoj stijeni zasićenoj slojnom vodom (a) u periodu od jedne godine nakon utiskivanja te (b) na određenoj udaljenosti od utisne bušotine.....111
Slika 9-5. Stanje loma prikazano Mohrovom kružnicom.....113
Slika 9-6. Fraktura u poroznom mediju kod osno simetričnog stanja naprezanja.....114
Slika 9-7. Razvoj mobiliziranog kuta unutarnjeg trenja kada se utiskuje hladni i superkritični CO_2, pri utiskivanju 1Mt na godinu u (a) ležištu i (b) pokrovnoj izolatorskoj stijeni, na udaljenosti 3 m od utisne bušotine i 5 m ispod izolatorske stijene.....115
Slika 9-8. Prikaz mobiliziranih kutova unutarnjeg trenja po dubini i na radijalnoj udaljenosti 3 m od utisne bušotine za slučajeve tekućeg i superkritičnog stanja za (a) k_0=0,5 i (b) k_0=2.....117
Slika 9-9. Potencijalni putovi migracije CO_2 u (a) aktivnoj i (b) napuštenoj bušotini.....118
Slika 9-10. Tehnički crtež izuma s tlačnom pumpom mjeračima te komorama.....124
Slika 9-11. Sastavni dijelovi uređaja kojim je aproksimiran ležišni sustav (propustan i nepropustan dio). S lijeva na desno: spužva, pijesak i muljnjak.....125
Slika 9-12. Komora u kojoj su predani (s lijeva na desno) muljnjak, pijesak i spužva.....126
Slika 9-13. Histogram distribucije granulometrijskih frakcija uzorka muljnjaka.....126

Slika 9-14. Izgled spoja izvora CO_2 i komore za mjerenje njegove koncentracije iznad muljnjaka 127
Slika 9-15. Uređaj za terensko mjerenje plinova.....128
Slika 10-1. Dijagram entalpije za CO_2 131
Slika 10-2. Tlak pare čistog CO_2 i smjese CO_2-CH_4-N_2.....132
Slika 10-3. Transportni pravac CO_2 od OPPM do polja Ivanić.....134
Slika 10-4. Pojednostavljeni prikaz tehnološkog procesa pripreme i transporta CO_2.....136
Slika 10-5. Prikaz bušotinske glave za naizmjenično utiskivanje CO_2 i vode.....141
Slika 10-6. Prikaz tipske bušotine za utiskivanje CO_2 na polju Ivanić.....144

POPIS TABLICA

Tablica 3-1. Fizikalno kemijske karakteristike metana.....15
Tablica 3-2. Fizikalno kemijske karakteristike ugljikova dioksida.....17
Tablica 4-1. Pregled rezultata laboratorijskih istraživanja mogućnosti primjene CO_2 za istiskivanje nafte u Republici Hrvatskoj.....21
Tablica 5-1. Vrijeme trajanja pojedinih kronostratigrafskih jedinica, razdoblja oblikovanja HPBS-a te dominantni mehanizmi transporta i taloženja materijala.....30
Tablica 6-1. Vrijednosti varijabli dubine, debljine i poroznosti Gama 3 ležišta naftno-plinskog polja Ivanić 41
Tablica 6-2. Vrijednosti varijabli dubine, debljine i poroznosti Gama 4 ležišta naftno-plinskog polja Ivanić.....42
Tablica 6-3. Primijenjene vrijednosti praga, dosega i odstupanja kod eksperimentalnih variograma na glavnoj osi ležišta Gama 3.....45
Tablica 6-4. Primijenjene vrijednosti praga, dosega i odstupanja kod eksperimentalnih variograma na glavnoj osi ležišta Gama 4.....46
Tablica 6-5. Primijenjene vrijednosti praga, dosega i odstupanja kod standardiziranih variograma za indikatorske razrede ležišta Gama 3.....52
Tablica 6-6. Primijenjene vrijednosti praga, dosega i odstupanja kod standardiziranih variograma za indikatorske razrede ležišta Gama 4.....53
Tablica 7-1. Parametri korišteni u modelu procjene kapaciteta ležišta za skladištenje CO_2 kod projekata *GESTCO* i *GeoCapacity*.....64
Tablica 7-2. Procjena kapaciteta dubokih ležišnih stijena zasićenih slanom slojnom vodom u Hrvatskoj provedena u okviru projekta *GeoCapacity*.....67
Tablica 7-3. Procjena kapaciteta ležišta ugljikovodika za skladištenje CO_2 provedena u okviru projekta *GeoCapacity*.....67
Tablica 7-4. Izračunati obujmi ležišta Gama 3 i Gama 4.....69
Tablica 7-5. Izračunati obujmi CO_2 koji se mogu utisnuti i otopiti u nafti i slojnoj vodi ležišta polja Ivanić.....71
Tablica 7-6. Podatci pojedinačnih ležišta „Gama“ serije.....76
Tablica 7-7. Pregled pridobivanja nafte, slojne vode i plina otopljenog u nafti eksploatacijskog polja Ivanić.....77
Tablica 7-8. Stanje rezervi nafte, plina i plina u plinskoj kapi na dan 31. prosinca 2012. 78

Tablica 7-9. Prognoza pridobivanja dodatnih količina, ako bi se uz vodu utiskivao i CO_2 u ležišta polja Ivanić.....80
Tablica 7-10. Sastav (a) nafte, (b) ležišnog plina i (c) smjese CO_2 ….....81
Tablica 7-11. Prikaz parametara korištenih u *MBAL* simulaciji.....84
Tablica 8-1. Mehanizmi kemijskog uzamčivanja CO_2.....87
Tablica 8-2. Vrijednosti parametara ležišne vode naftno-plinskog polja Ivanić.....90
Tablica 8-3. Oksidi metala u Zemljinoj kori koji mogu tvoriti karbonate.....91
Tablica 8-4. Popis minerala koji su bili istraživani kao potencijalni za mineralnu pohranu CO_2 92
Tablica 8-5. Procesni uvjeti direktne mineralizacije.....94
Tablica 8-6. Tipične komponente pješčenjaka Savske depresije.....95
Tablica 8-7. Usporedba parametara pješčenjačkih ležišta u Savskoj depresiji i ležišta *Fizzy*.....97
Tablica 9-1. Klasifikacija za opisivanje geoloških događaja.....100
Tablica 9-2. Podkategorije i vjerojatnosti zamke.....101
Tablica 9-3. Podkategorije i vjerojatnosti ležišta.....102
Tablica 9-4. Podkategorije i vjerojatnosti očuvanja ugljikovodika.....103
Tablica 9-5. Odabrane vrijednosti vjerojatnosti podkategorija za pojedine kategorije za ležišta „Gama serije“ naftno-plinskog polja Ivanić.....105
Tablica 9-6. Mineraloški sastav klinkera Portland cementa.....121
Tablica 9-7. Izmjerene koncentracije CO_2 iznad uzorka nepropusne stijene te u zraku oko mjerenog prostora.....128
Tablica 10-1. Sastav plina na izlazu iz kolone za dehidraciju na OPPM.....135
Tablica 10-2. Svojstava smjese plina na izlazu iz dehidracije na OPPM …….....135
Tablica 10-3. Vrijednosti gustoće CO_2 u očekivanom rasponu tlaka i temperature, kg/m^3....136
Tablica 10-4. Duljine dionica cjevovoda s pripadajućim vanjskim i unutarnjim promjerima cjevovoda, od Objekata frakionacije Ivanić Grad do utisnih bušotina polja Ivanić 137
Tablica 10-5. Dionice korištene u *HYSYS* simulaciji s pripadajućim duljinama, vanjskim i unutarnjim promjerima cjevovoda.....141
Tablica 10-6. Prikaz parametara fluida kod transporta i utiskivanja CO_2 u tekućem stanju za tlak na ulazu u cjevovod od 70 bar.....147
Tablica 10-7. Prikaz parametara za plinovod i utisnu bušotinu, tlak na ulazu u cjevovod iznosi 70 bar.....147

Tablica 10-8. Prikaz parametara fluida kod transporta i utiskivanja CO_2 u tekućem stanju za tlak na ulazu u cjevovod od 60 bar....147
Tablica 10-9. Prikaz parametara za plinovod i utisnu bušotinu, tlak na ulazu u cjevovod iznosi 60 bar....148
Tablica 10-10. Prikaz parametara fluida kod transporta i utiskivanja CO_2 u tekućem stanju za tlak na ulazu u cjevovod od 50 bar....148
Tablica 10-11. Prikaz parametara za plinovod i utisnu bušotinu, tlak na ulazu u cjevovod iznosi 50 bar....149
Tablica 10-12. Prikaz parametara fluida kod transporta i utiskivanja superkritičnog CO_2 za tlak na ulazu u cjevovod od 90 bar....149
Tablica 10-13. Prikaz parametara za plinovod i utisnu bušotinu, tlak na ulazu u cjevovod iznosi 50 bar....149
Tablica 10-14. Parametri fluida kod transporta superkritičnog i utiskivanja tekućeg CO_2 za tlak na ulazu u cjevovod od 140 bar....151
Tablica 10-15. Parametri za cjevovod i bušotinu kod transporta superkritičnog i utiskivanja tekućeg CO_2 za tlak na ulazu u cjevovod od 140 bar....151
Tablica 10-16. Parametri fluida kod transporta superkritičnog i utiskivanja tekućeg CO_2 za tlak na ulazu u cjevovod od 170 bar....152
Tablica 10-17. Parametri za cjevovod i bušotinu kod transporta superkritičnog i utiskivanja tekućeg CO_2 za tlak na ulazu u cjevovod od 170 bar....152
Tablica 10-18. Parametri fluida kod transporta superkritičnog i utiskivanja tekućeg CO_2 za tlak na ulazu u cjevovod od 200 bar....153
Tablica 10-19. Parametri za cjevovod i bušotinu kod transporta superkritičnog i utiskivanja tekućeg CO_2 za tlak na ulazu u cjevovod od 200 bar....153

POPIS PRILOGA

Prilog 1 Opći izgled obrasca za izračun geološke vjerojatnosti po kategorijama

Prilog 2 Izračun geološke vjerojatnosti upotrebom programa GeoProb modelling 2.0.

Prilog 3 Model sustava za transport i utiskivanje CO_2 u programu *HYSYS*

Prilog 4 Model sustava za transport superkritičnog i utiskivanje tekućeg CO_2 s razdjelinkiom dolaznog fluida i izmjenjivačem topline

POPIS KORIŠTENIH OZNAKA I JEDINICA

A	površina regionalnog dubokog slanog vodonosnika (m^2)
B_{CO2}	obujamski koeficijent za CO_2
B_o	obujamski koeficijent za naftu (-)
B_{os}	obujamski koeficijent za naftu zasićenu s CO_2 (-)
B_g	obujamski koeficijent za plin (-)
$CaAl_2Si_2O_8$	feldspati
$CaCO_3$	kalcijev karbonat, kalcit
$CaMg(CO_3)_2$	dolomit
$(Ca, Na)Al_{1,7}Si_{2.3}O_8$	plagioklasi
$CaMg_{0,3}Fe_{0,7}(CO_3)_2$	davsonit
CaO	kalcijev oksid
$Ca(OH)_2$	kalcijev hidroksid
$Ca_3Mg(SiO_4)_2$	mervinit
CFC	klorofluorougljici
$CaSiO_3$	volastonit
CO_2	ugljikov (IV) oksid
CH_4	metan
CO_{2p}	proizvodnja CO_2 (m^3/g)
C-S-H	kalcijev silikat hidrat
C2S	Belit ($2CaO \cdot SiO_2$)
C3A	Aluminat ($3CaO \cdot Al_2O_3$)
C3S	Alit ($3CaO \cdot SiO_2$)
C4AF	Celit ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$)
c'	efektivna kohezija (N/m^2)
d	razlika vrijednosti rangova dvije promatrane varijable
D_u	unutarnji promjer cjevovoda (mm)
D_v	vanjski promjer cjevovoda (mm)
E	Youngov modul elastičnosti (N/m^2)
ER	omjer zamjene CH_4 sa CO_2
F_{ig}	obujam utisnutog plina (m^3)
f_w	udio vode u pridobivenim količinama kapljevine (%)
$FeCO_3$	siderit

$FeTiO_3$	ilmenit
Fe_3O_4	magnetit
G	utvrđene geološke rezerve plina (m^3) (engl. *Original Gas in Place*; skr. OGIP)
G_p	ukupno pridobivena količina plina (m^3)
ΔG_p	pridobivena količina plina (m^3/god.)
GOR	proizvodni plinski faktor
ΔH	promjena entalpije sustava (J)
H_2CO_3	karbonatna kiselina
h	prosječna dubina ležišta/zamke (m)
h_{eff}	prosječna efektivna debljina regionalnog dubokog slanog vodonosnika (m)
HFC	hidrofluorougljici
$I(x, \nu_k)$	indikatorska varijabla u smjestištu „x“ za graničnu vrijednost „k“
in.	engl. *inch*
i_{CO2}	utis CO_2 (m^3/god)
i_W	utis vode (m^3/god.)
K_x	Henryeva konstanta karakteristična za dani plin ili otapalo (l·Pa/mol)
k_0	koeficijent bočnog naprezanja (-)
$KAlSi_3O_8$	K-feldspati
K/Na-$Al_2(OH)_2AlSi_3O_{10}$	sericit
K_2O	kalijev oksid
M	kapacitet stijene za skladištenje CO_2 (kg)
M_{CO2}	molarna masa CO_2 (kg/mol)
m	omjer volumnih dijelova ležišta zasićenih plinom i naftom
m_{CO2}	masa CO_2 (kg)
$MgCO_3$	magnezit
$MgCO_3 \bullet 3H_2O$	magnezijev karbonat trihidrat
$(MgCO_3)_4 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$	hidromagnezit
$(Mg, Fe)_3Si_2O_5(OH)_4$	serpentin
MgO	magnezijev oksid (periklas)
Mg_2SiO_4	forsterit
$MgSiO_3$	enstatit
$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	talk

Mn_2O_3	manganov(III) oksid
MO	oksidi metala
$(Mg, Fe)_2SiO_4$	olivin
N	utvrđene geološke rezerve nafte (m^3) (engl. *Original Oil in Place*, skr. *OOIP*)
N_{CO2}	pridobivena količina CO_2 (m^3/god)
N_g	pridobivena količina naftnog plina (m^3/god.)
N_p	ukupno pridobivena količina nafte (m^3; t)
N_2O	didušikov oksid
ΔN_p	pridobivena količina nafte (m^3/god.; t/god)
n	broj molova (-)
n_s	broj različitih serija (-)
$NaAlCO_3(OH)_2$	ankerit
$NaHCO_3$	natrijev hidrogenkarbonat
Na_2O	natrijev oksid
p	tlak (Pa, bar)
pm	piko metar (10^{-12} m)
p_b	tlak zasićenja (Pa, bar=10^5 Pa)
p_i	početni ležišni tlak (Pa, bar=10^5 Pa)
p_m	tlak miješanja nafte i CO_2 (Pa, bar=10^5 Pa)
p_n	parcijalni tlak komponente iznad otopine (Pa)
p_R	ležišni tlak (Pa, bar=10^5 Pa)
psc	tlak standardnih uvjeta (Pa, bar=10^5 Pa)
PFC	perfluorougljici
Q	toplina (J)
R	opća plinska konstanta (8,314 J/kmol K)
R_f	koeficijent iscrpka (-)
Rs	početni plinski faktor (-)
R_s (CO_2)	plinski faktor za CO_2 (-)
r	Pearsonov koeficijent korelacije (-)
r_s	Spearmanov koeficijent korelacije (-)
S_{eff}	koeficijent učinkovitosti skladištenja (-)
S_{or}	rezidualno zasićenje naftom (-)
S_w	zasićenje vodom (-)

S_{wi}	početno zasićenje vodom (-)
S_{wirr}	rezidualno zasićenje vodom (-)
SiO_2	silicijev(IV) oksid, kvarc
SF_6	sumporov heksafluorid
SO_3	sumporov(III) oksida
SS_{xx}	suma kvadrata varijable x (-)
SS_{yy}	suma kvadrata varijable y (-)
SS_{xy}	suma umnožaka varijabli x i y (-)
T_R	ležišna temperatura (K, ºC)
T_{sc}	temperatura ležišnih uvjeta (K, ºC)
TiO_2	titanov oksid
U	unutarnja energija (J)
ΔU	promjena unutarnje energije (J)
UR_p	pridobive rezerve ugljikovodika (m^3)
ΔV	promjena volumena sustava (m^3)
W	rad (J)
W_p	ukupno pridobivena količina vode (m^3)
ΔW_p	pridobivena kolčina vode (m^3/god.)
W_i	količina utisnute vode (m^3)
V_{CO2t}	teoretski obujam skladištenja CO_2 (m^3)
V_{trap}	obujam zamke (m^3)
x_n	molarna koncentracija otopljenog plina (mol/l)
z	koeficijent odstupanja ponašanja plina, tj. koeficijent stlačivosti (-)
z_i	stvarna, mjerena vrijednost na smjestištu „i“
z_k	procijenjena vrijednost na smjestištu „k“
z(x)	vrijednost odabrane geološke varijable na smjestištu „x“
α_T	koeficijent toplinskog širenja (K^{-1})
$\boldsymbol{\varepsilon}$	tenzor deformacija (-)
θ	kut nagiba pukotine prema horizontali (º)
θ	kritični kut nagiba pukotine prema horizontali (º)
λ_i	težinski koeficijent na smjestištu “i”,
μ_o	viskoznost nafte (Pa·s)
ν_k	„k-ta“ granična vrijednost

ν	Poissonov koeficijent (-)
ρ_{CO2}	gustoća CO_2 (kg/m^3)
ρ_{CO2r}	gustoća CO_2 pri ležišnim uvjetima (kg/m^3)
σ	tenzor naprezanja (-)
σ_h	horizontalno naprezanja (Pa, N/m^2)
σ_m	glavno naprezanje (Pa, N/m^2)
σ_n	normalno naprezanje (Pa, N/m^2)
σ'_n	normalno efektivno naprezanje (Pa, N/m^2)
σ_v	vertikalno naprezanje (Pa, N/m^2)
τ_f	maksimalno posmično naprezanje (Pa, N/m^2)
Φ	prosječna poroznost (-)
φ'	kut unutarnjeg trenja (°)

POPIS SKRAĆENICA

aMDEA	metildietanolamin
API	Američki institut za naftu (engl. *American Petroleum Institute*)
BLUE	najbolji linearni nepristrani procjenitelj (engl. *Best Linear Unbiased Estimation*)
CBM	metoda proizvodnje metana iz ležišta ugljena utiskivanjem CO_2 (engl. *Enhanced Coal Bed Methane*)
COP	Konferencija članica (engl. *Conference of the Parties*)
CSLF	Forum za vođenje sekvestracija ugljika (engl. *Storage Capacity Estimation of Carbon Sequestration Leadership Forum*)
CPS	centralna plinska stanica
EGR	metoda povećanja iscrpka prirodnog plina (engl. *Enhanced Gas Recovery*)
EOR	metoda povećanja iscrpka nafte (engl. *Enhanced Oil Recovery*)
EU ETS	Shema trgovanja emisijama u Europskoj uniji (engl. *European Union Emission Trading Scheme*)
FP6	6. Okvirni program Europske unije za financiranje istraživanja i tehnološkog razvoja
HPBS	Hrvatski panonski bazenski sustav
IEA	Međunarodna agencija za energiju (engl. *International Energy Agency*)
IPCC	Međuvladino tijelo o klimatskim promjenama (engl. *International Panel On Climate Change*)
MO	oksidi metala
NIR	Nacionalni inventar stakleničkih plinova (engl. *National Inventory Report*)
OFIG	Objekti frakcionacije Ivanić Grad
OPPM	Objekti za preradu plina Molve
PGIP	pridobive rezerve plina (m^3)
PFC	perfluorougljici
POS	geološka vjerojatnost pojave ležišta; engl. *Probability of Success*
PTRC	Pancanadian Resources, Saskatchevan Industry and Resources
SACS	Saline aquifer CO_2 Storage
TEG	trietilen glikol
UNEP	Program za okoliš ujedinjenih naroda (engl. *United Nations Environment Programme*)

UNFCCC	Okvirna konvencija Ujedinjenih naroda o klimatskim promjenama (engl. *United Nations Framework Convention on Climate Change, UNFCCC*)
UNCED	Konferencija Ujedinjenih naroda o okolišu i razvoju (engl. *UN Conference on Environment and Development*)
WAG	metoda povećanja iscrpka ugljikovodika naizmjeničnim utiskivanjem vode i CO_2 (engl. *Water Alternating Gas*)
WMO	Svjetska meteorološka udruga (engl. *Word Meteorogical Organisation*)

1. UVOD

Problem globalnog zagrijavanja i preuzete obveze smanjenja emisija stakleničkih plinova potaknuli su izradbu strategija uklanjanja CO_2 iz atmosfere, u kojima skladištenje CO_2 u ležišta ugljikovodika predstavlja pogodnu opciju. Projekti tehnologije kaptiranja i geološkog skladištenja CO_2 (engl. *Carbon Capture and Storage,* skr. *CCS*) financijski su vrlo zahtjevni pa njihovo provođenje isključivo ovisi o cijeni CO_2 na tržištu emisija. Postojeća infrastruktura projekata povećanja iscrpka utiskivanjem CO_2, kao i preostali kapaciteti ležišta dostupni za utiskivanje nakon završetka istih, uvelike opravdavaju njegovo zbrinjavanje skladištenjem u iscrpljena ležišta ugljikovodika.

U svrhu definiranja tipskog geološkog modela naftno-plinskog sustava za pohanu CO_2 u Republici Hrvatskoj, u zapadnom dijelu Savske depresije te tipskog modela transporta CO_2 od izvora do utisne bušotine, u okviru disertacije postavljeni su sljedeći ciljevi:

a) pregled dosadašnje zakonodavne prakse i rješenja aktivnih, velikih, svjetskih projekata utiskivanja CO_2 u podzemlje,
b) pregled tipskog naftno-plinskog sustava u hrvatskom dijelu Panonskoga bazenskog sustava u neogenu (gornjem miocenu),
c) izračun obujma ležišta „Gama serije“ dostupnih za utiskivanje te izračun obujma CO_2 koji se može utisnuti u ta ležišta korištenjem metode materijalnog uravnoteženja,
d) pregled mehanizama uzamčivanja ugljikova dioksida u ležištu s posebnim osvrtom na reakcije utisnutoga CO_2 i postojećih fluida u ležištu te reakcije utisnutog CO_2 i minerala ležišne stijene, kao i određivanje potencijala mineralnog uzamčivanja CO_2 u gornjomiocenskim pješčenjacima Savske depresije,
e) pregled potencijalnih putova migracije CO_2 iz ležišta u kojeg je utisnut te izračun rizika migracije utisnutog CO_2 iz ležišta kroz krovinske izolatorske stijene, tijekom razdoblja kraćega od postavljene prihvatljive vremenske skale,
f) definiranje optimalnih uvjeta transporta ugljikova dioksida cjevovodom, od izvora do utisne bušotine.

Utiskivanje CO_2 u podzemlje provodi se u svrhu povećanja iscrpka ugljikovodika (engl. *Enhanced Oil Recovery,* skr. *EOR*) i/ili njegovog trajnog zbrinjavanja u iscrpljena naftna i plinska ležišta te duboke stijene zasićene slanom slojnom vodom. Metode povećanja iscrpka utiskivanjem CO_2 pripadaju skupini tercijarnih metoda povećanja iscrpka. Provođenjem brojnih projekata u svijetu, stvorena je baza podataka koja se može koristiti u

svrhu istraživanja mogućnosti i učinkovitosti skladištenja ugljikova dioksida. Rezidualnu naftu moguće je proizvesti nadvladavanjem adhezijskih sila na zakrivljenoj kontaktnoj površini nafte i vode, što je moguće postići znatnim povećanjem gradijenta tlaka u ležištu (u praksi gotovo nemoguće), radikalnim sniženjem međupovršinske napetosti i/ili stvaranjem povoljnog odnosa pokretljivosti fluida, čime se povećava vrijednost koeficijenta obuhvata (SEČEN, 2006). Tercijarne metode povećanja iscrpka odnose se na istiskivanje rezidualne nafte kemijskim i toplinskim djelovanjem. Efikasnost istiskivanja rezidualne nafte ovisi o litološkom sastavu stijene, gustoći i viskoznosti nafte, površinskoj napetosti između utisnutog i ležišnih fluida te stupnju močivosti (tj. kontaktnom kutu) najčešće u vodomočivim sredinama, tj. između vode i stijene (SARAPA, 1981; SEČEN, 2005 i 2006).

Procjena mogućnosti primjene tercijarnih metoda utiskivanjem CO_2 za 14 hrvatskih naftnih polja provedena je '70-ih i '80-ih godina prošlog stoljeća. Provedena istraživanja su dala osnovu o primjenjivosti tih metoda u hrvatskom dijelu Panonskog bazenskog sustava (skr. HPBS), kao i značajnu bazu podataka za prikazano doktorsko istraživanje. Eksperimentalno utiskivanje CO_2 provedeno je kroz „pilot-projekt“ povećanja iscrpka polja Ivanić utiskivanjem CO_2. Rezultati laboratorijskih analiza i pridobivene količine nafte opravdale su provođenje ove metode povećanja iscrpka, odnosno pokretanje *EOR* projekta u najznačajnijim pješčenjačkim ležištima u hrvatskom dijelu Panonskog bazenskog sustava, a polje Ivanić, s obzirom na geološku građu i preostala zasićenja fluidima, je izdvojeno kao najprimjerenije polje za takav postupak (GORIČNIK et al., 2009; GORIČNIK & DOMITROVIĆ, 2003; PERIĆ & KOVAČ, 2003; DOMITROVIĆ et al., 2005; NOVAK et al., 2013). Naftna ležišta polja Ivanić gornjopanonske su starosti. Neformalno se nazivaju „Gama serijom“. Najveća, a time i najznačajnija, su ležišta Gama 3 i Gama 4.

Opaženo značajno povećanje eksploatacije ugljikovodika, kao rezultat pilot-projekta u polju Ivanić (2001. – 2006.), rezultiralo je odlukom o provođenju projekta povećanja iscrpka “zrelih” polja u hrvatskom dijelu Panonskog bazenskog sustava, što je potaknulo daljnje modeliranje utiskivanja plina u pješčenjačke strukture. Projekt povećanja iscrpka utiskivanjem CO_2 u naftno-plinsko polje Ivanić podrazumijeva utiskivanje 400 000 m^3/d. Izvor CO_2 je postrojenje za preradu prirodnog plina (Objekti za preradu plina Molve, skr. OPPM). Iako korištenje CO_2 koji nastaje u procesu pročišćavanja prirodnog plina za tercijarnu fazu pridobivanja ugljikovodika, prema definiciji *Direktive o geološkom skladištenju ugljikova dioksida 2009/31/EZ*, ne predstavlja primjer geološkog skladištenja, projektom će se postići značajno smanjenje emisija nastalih pročišćavanjem prirodnog plina pridobivenog iz s najvećih plinsko-kondenzatnih polja Dravske depresije (Molve, Kalinovac,

Stari Gradac-Barcs Nyugat). Trajanje projekta predviđeno je do 2035. godine. Uvjeti u ležištu nakon završetka projekta povećanja iscrpka (preuzeti iz numeričke simulacije polja) korišteni su u disertaciji kao početni uvjeti kod utvrđivanja mogućnosti skladištenja CO_2.

Geološka građa i sastav stijena, ali i raspored ležišnih litofacijesa i litofacijesa izolatorskih stijena su vrlo slični u cijeloj Savskoj depresiji. S obzirom na veliki broj provedenih istraživanja i dostupnih podataka, ali i postojanje potrebne infrastrukture za transport i utiskivanje CO_2, naftno-plinsko polje Ivanić je odabrano kao tipsko za definiranje geoloških aspekata skladištenja CO_2 te tipskog modela transporta CO_2. Doktorsko istraživanje se zasnivalo na sljedećim hipotezama:

1) U Hrvatskoj se projekti transporta i utiskivanja CO_2 mogu uspješno primijeniti kako za povećanje iscrpka ugljikovodika, tako i za njegovo trajno skladištenje u svrhu smanjenja emisija;
2) Geološka građa, dubina te tlakovi i temperature u pješčenjačkim ležištima u hrvatskom dijelu Panonskoga bazenskog sustava u potpunosti odgovaraju uvjetima za njegovo trajno skladištenje;
3) Mineralno uzamčivanje, koje predstavlja najsigurniji mehanizam uzamčivanja CO_2 mogući je mehanizam trajnog „zarobljavanja“ CO_2 u gornjomiocenskim ležištima ugljikovodika u Savskoj depresiji;
4) Kod odabira smjestišta projekata geološkog skladištenja CO_2 potrebno je izraditi procjenu rizika migracije u pliće slojeve, uključujući provođenje ispitivanja propusnosti izolatorskih stijena za CO_2;
5) Tlak i temperatura pri kojima se ugljikov dioksid transportira cjevovodom, te njegov sastav utječu na promjenu svojstava transportiranog fluida kao što su viskoznost, gustoća, stlačivost, što se odražava na vrijednost tlaka na dnu kanala bušotine

Preliminarna procjena kapaciteta dubokih ležišnih stijena zasićenih slanom slojnom vodom i pojedinih ležišta ugljikovodika na području Republike Hrvatske, dostupnih za skladištenje CO_2, provedena je unutar 6. Okvirnog programa Europske unije za financiranje projekata istraživanja i tehnološkog razvoja (*FP6*). Odnosi se na količinu CO_2 koja bi se teoretski mogla uskladištiti, nakon što završi pridobivanje ugljikovodika. U izračunu je korišten podatak o dokazanim pridobivim rezervama ugljikovodika, uz pretpostavku da se crpljenjem fluida iz ležišta oslobađa određeni obujam, koji zatim postaje dostupan za utiskivanje CO_2. Točnija procjena mogućnosti utiskivanja i skladištenja CO_2 u povoljnim geološkim strukturama zahtjeva procjenu distribucije petrofizikalnih parametara ležišta. Za

određivanje heterogenosti i obujma ležišta u disertaciji je korištena variogramska analiza, na osnovu koje je provedeno kartiranje ležišnih varijabli, što znači primjenu matematike, kao razmjerno novog metodološkog pristupa interpretaciji geoloških odnosa u podzemlju. Iako je geološka građa podzemlja jedinstvena, prilikom opisa takve slike na temelju točkastih bušotinskih podataka postoji određena nesigurnost. Primijenjene su determinističke i stohastičke metode kartiranja varijabli ležišta. Tehnikom običnog krigiranja kartirane su poroznosti, debljine i dubine ležišta Gama 3 i Gama 4 naftno-plinskog polja Ivanić. Poroznost istih ležišta kartirana je tehnikom indikatorskog krigiranja. Indikatorskim krigiranjem određeno je po pet graničnih vrijednosti za svako ležište te su prikazane karte E-tipa koje prikazuju najvjerojatnije srednje vrijednosti u analiziranim ležištima. Stohastičkim simulacijama, koje za isti skup podataka daju različiti broj jednako vjerojatnih rješenja, napravljeno je 100 realizacija distribucije poroznosti. U disertaciji je prikazana realizacija P50 u obliku E-procjene, koja prikazuje srednje rješenje, odnosno realizaciju od koje 50 % svih realizacija ima manje, a 50 % veće vrijednosti. E-procjena je procjena koja daje očekivane analizirane varijable u svim točkama ili ćelijama karte, a zasniva se na nizu rješenja indikatorskog krigiranja te odabiru onoga s najvećom vjerojatnošću.

Na temelju kartiranih debljina i poroznosti u programu Surfer 8.0, a na osnovu podatka o zasićenju ležišta vodom (S_w), kao i podatka o dubini kontakta nafta-voda, u disertaciji su izračunati obujmi ležišta zasićeni naftom i vodom, dostupni za utiskivanje CO_2. Korištenjem literaturnih podataka o topljivosti CO_2 u vodi i nafti (DODDS et al, 1956; SEČEN, 2006; HAN & McPHERSON, 2009) i jednadžbe stanja za realne plinove, izračunata je količina CO_2 koja se apsorbira pri tlaku od 184 bar, koji predstavlja iznos početnog ležišnog tlaka, u ležištima Gama 3 i Gama 4 polja Ivanić. Izračunata količina iznosi $13{,}722 \cdot 10^6$ t. Podatci o obujmu ležišta dobiveni primjenom geostatistike predstavljaju dovoljno precizne rezultate, ali s obzirom na korištene relacije o topljivosti CO_2 u nafti i vodi te korištenu jednadžbu stanja realnog plina, kojom je izračunat obujam CO_2 kojeg je moguće uskladištiti u ležišta, dobiveni izračun je na razini teorijske procjene kapaciteta.

Razinu praktičnog kapaciteta moguće je postići upotrebom metode materijalnog uravnoteženja pridobivenih i utisnutih fluida, uzimajući u obzir svojstva fluida i stijena. Takva procjena kapaciteta polja Ivanić za skladištenje CO_2 također je provedena u okviru ove disertacije. Rezultati procjene uspoređeni su s rezultatima procjene kapaciteta za polje Ivanić, provedene u okviru projekata *CASTOR* i *GeoCapacity*, koja iznosi $5{,}496 \cdot 10^6$ t. Projekti su bili financiran iz 6. Okvirnog programa Europske unije za istraživanje i tehnološki razvoj (MARTÍNEZ et al, 2009). Projekt *GeoCapacity*, kao nastavak projekta *CASTOR*, proveden je

u periodu od 2006. do 2009. godine. Konzorcij projekta se sastojao od 26 partnera iz 21 države. Rezultati procjene kapaciteta polja Ivanić za skladištenje CO_2, utvrđeni projektom i ovom disertacijom, razlikuju se za oko 30 %, a s obzirom da je kod projekta *GeoCapacity* korištena pojednostavljena metodologija, na razini izračuna teoretskog kapaciteta, izračun proveden u disertaciji svakako predstavlja točniji rezultat.

Kod projekata skladištenja ugljikova dioksida posebna pozornost se posvećuje migraciji plina iz ležišta. Procjena rizika migracije CO_2 iz podzemlja u koje je utisnut podrazumijeva utvrđivanje potencijalnih putova migracije, kao što su rasjedi, pukotine, bušotine (aktivne i napuštene), ali i same izolatorske stijene. Komponente utisne bušotine, relevantne za održavanje mehaničkog integriteta bušotine i sprječavanje migracije fluida iz zone u koju je utisnut prema površni jesu: (a) kolona zaštitnih cijevi (engl. *casing*), (b) kolona uzlaznih cijevi (engl. *tubing*), (c) cementni kamen i (d) dubinska brtvenica ili paker (engl. *packer*) (GAURINA-MEĐIMUREC & PAŠIĆ, 2011). Rizik migracije CO_2 kroz bušotine dobro je prepoznat i relativno dobro zastupljen u dosadašnjem istraživanju, a metodologija za njegovu procjenu također je dostupna u stručnoj literaturi (LE GUEN et al., 2009; FORBES et al., 2008). Održavanjem mehaničkog integriteta bušotine kroz pravilni odabir materijala i opreme, kao i ispravno izvedenu konstrukciju utisne bušotine za CO_2, onemogućava se da bušotina i njen prstenasti prostor postanu putovi migracije CO_2. Testovima mehaničkog integriteta kontrolira se učinkovitost primijenjene konstrukcije utisne bušotine i otkrivaju eventualni problemi unutar kanala bušotine (GASDA et al. 2004 i 2005; MEYER, 2007 i GAURINA-MEĐIMUREC & PAŠIĆ, 2011). Američki institut za naftu (engl. *American Petroleum Institut,* skr. *API*) je objavio veći broj specifikacija i preporuka za bušenje i opremanje utisnih bušotina za CO_2, a s ciljem osiguranja mehaničkog integriteta bušotine (GAURINA-MEĐIMUREC & PAŠIĆ, 2011).

Međutim, s obzirom da se, kao rezultat djelovanja pojedinih mehanizama uzamčivanja CO_2 u određenim fazama životnog vijeka skladišta, njegova učinkovitost i sigurnost s vremenom povećavaju, ali i s obzirom na činjenicu da su izolatorske stijene zadržavale ležišne fluide milijunima godina, rizik migracije CO_2 kroz izolatorske stijene u dosadašnjim istraživanjima je marginaliziran.

U disertaciji se preporuča provođenje izračuna geološke vjerojatnosti očuvanja ležišta zasićenog CO_2 primjenom metodologije geološke vjerojatnosti pojave ležišta (engl. *Probability of Success*, skr. *POS*). Izračun geološke vjerojatnosti održavanja sustava s dodatno utisnutim CO_2 predstavljen je kroz određivanje geološkog rizika bočne ili okomite migracije u pliće slojeve, koji mora biti dovoljno mali, odnosno vremenski „spor“ (reda

veličine 10^4 - 10^5 godina) kako bi se omogućilo trajno zbrinjavanje CO_2. Geološka vjerojatnost, ili vjerojatnost uspješnoga otkrića u istraživanju i razradi ležišta nafte i plina znači određivanje vjerojatnosti otkrića novih ležišta ili dodatnih rezervi ugljikovodika, prije bušenja na odabranom lokalitetu. Ekvivalent ovom pojmu je pojam „rizika“ nekoga događaja unutar naftno-geološkog sustava. Procjena geološkog rizika uobičajena je praksa, a deterministički pristup predstavlja najbrži i najlakši način za ocjenu postojećeg ili novog lokaliteta, posebno u zonama gdje postoji tablica vjerojatnosti pojedinih geoloških događaja, temeljena na ranijim rezultatima i iskustvu. Kvaliteta procjene ovisi o kvaliteti geoloških podataka. Za izračun geološke vjerojatnosti očuvanja ležišta zasićenog CO_2 primijenjena je metodologija autora MALVIĆ & RUSAN (2009), koja osigurava pouzdane temeljne podatke o vjerojatnostima geoloških događanja unutar neogenskih naftno-plinskih sustava u hrvatskom dijelu Panonskog bazenskog sustava.

U svrhu ispitivanja hipoteze o potrebi ispitivanja izolatorskih stijena na nepropusnost za CO_2, u okviru ove disertacije, u laboratoriju Zavoda za geologiju i geološko inženjerstvo RGNF-a napravljeno je testiranje propusnosti izolatorskog taloga (taložine) za CO_2. Rezultati ispitivanja opravdali su hipotezu o potrebi laboratorijskog ispitivanja propusnosti izolatorskih stijena neogenskih pješčenjačkih ležišta u hrvatskom dijelu Panonskog bazenskog sustava za CO_2, te je prilikom istraživanja u okviru disertacije osmišljen uređaj naziva „Uređaj za ispitivanje nepropusnosti izolatorskih stijena naftnoga ležišta za dva najčešća plina u njima, tj. metan (CH_4) i ugljikov dioksid (CO_2)“, čiji su autori prof. dr. sc. Tomislav Malvić, prof. dr. sc. Josipa Velić i Karolina Novak. Inovacija je upisana u Registar prijava patenata Hrvatskog zavoda za intelektualno vlasništvo pod brojem P20130716A i trenutačno je u fazi formalne provjere i kasnije testiranja. S inovacijom pod nazivom “*Chambers for testing of isolator rocks impermeability for carbon- dioxide accumulated into reservoir below seal*“ autori su sudjelovali na 38. Hrvatskom salonu inovacija s međunarodnim sudjelovanjem, INOVA 2013., a inovacija je nagrađen srebrnom medaljom.

Već i samo postojanje mogućnosti rizika migracije utisnutog plina povlači potrebu istraživanja mehanizama njegovog uzamčivanja u ležištu. Kao najsigurniji mehanizam uzamčivanja izdvaja se mahanizam mineralnim uzamčivanjem CO_2, s obzirom da ugrađen u minerale stijene, utisnuti CO_2 ostaje i trajno „zarobljen“. Međutim, zbog dugotrajnosti procesa i skupoće takvih istraživanja u svjetskim razmjerima, ovaj fenomen je još prilično neistražen. Kako bi se kvalitativno odredio potencijal mehanizma mineralnog uzamčivanja CO_2 u gornjomiocenskim pješčenjacima Savske depresije, u okviru disertacije je provedena analiza pohrane CO_2 mehanizmom mineralnog uzamčivanja za ležišta polja Ivanić, izvedena

prema analogiji s objavljenim podatcima o mineralizaciji u pješčenjačkim ležištima, a na osnovu sastava minerala ležišnih stijena. Pretraživanjem literature utvrđeno je da se kvarc, dolomit i K-feldspati, koji se nalaze u sastavu gornjomiocenskih pješčenjaka, mogu smatrati pogodnima za laboratorijsko testiranje postupka mineralizacije. Međutim, zbog nedostatka zemnoalkalijskih metala (Ca^{2+} i Mg^{2+}) u formama prirodnih minerala (olivin, serpentin i volastonit i dr.) i/ili općenito fragmenata mafitnih stijena (bazalt, serpentinit), pješčenjaci nemaju značajan kapacitet vezivanja CO_2. Budući da se karbonatne komponente u analiziranim pješčenjacima uglavnom otapaju nakon utiskivanja CO_2, pohrana i formiranje sekundarnih minerala nisu mogući u nekoj značajnijoj količini. Udio ukupno utisnutog CO_2 koji bi mogao biti trajno pohranjen u analiziranim pješčenjacima Savske depresije, mogao bi dosegnuti tek nekoliko postotaka ukupnog obujma stijene. Međutim, imajući u vidu da popis reaktivnih minerala u pješčenjacima uključuje i brojne minerale glina, poput anortita, zeolita, smektita i dr., mineralna pohrana može biti i aktivan proces u prijelaznim litofacijesima poput laporovitih ili glinovitih pješčenjaka te siltita, koji su čest prostorni nastavak gornjomiocenskih naslaga Savske depresije. Preciznije procjene zahtijevaju skupa višegodišnja istraživanja u kontroliranim laboratorijskim uvjetima i praćenja kretanja fluida u pješčenjačkim ležištima zasićenim s CO_2, ali najvjerojatnije ti rezultati ne bi značajno povećali udio utisnutog CO_2 koji se može pohraniti mehanizmom mineralnog uzamčivanja. Prema ovom istraživanju on iznosi od 2 do 5 %.

Kod geološkog skladištenja CO_2 temperatura predstavlja važan čimbenik jer ona značajno utječe na fizikalna svojstva fluida i interakciju sustava CO_2-ležišni fluid-stijena pa tako i na mehanizme "uzamčivanja" CO_2, ali i sigurnost njegovog skladištenja. Pretraživanjem stručne literature zaključeno je da se sigurnost procesa transporta povećava, ukoliko se CO_2 transportira u superkritičnom stanju, dakle pri uvjetima tlaka iznad 73,9 bar i temperature iznad 31,1 °C. U tim uvjetima plin ima veliku gustoću pa je transport jeftiniji te se na taj način uspješno izbjegava pojava plinske faze u cjevovodu, koja bi prilikom transporta mogla rezultirati nizom problema. Tako, prema BACHU & ADAMS (2003) i nekim drugim autorima (BRADSHAW et al., 2007), za učinkovito skladištenje CO_2, uvjeti tlaka i temperature trebaju biti u superkritičnom području. S druge strane, utiskivanjem CO_2 u tekućem stanju povećava se učinkovitost skladištenja i smanjuje rizik migracije CO_2 u pliće slojeve. VILARRASA et al. (2013) su analizirali promjene toplinskog naprezanja prouzročene utiskivanjem hladnog CO_2, koji vrlo brzo nakon utiskivanja prelazi u superkritično stanje. Pratili su utjecaj naprezanja na stabilnost stijena (ležišnih vapnenaca i izolatorskih laporovitih stijena) i zaključili da je utiskivanje CO_2 u tekućem stanju (hladni

CO_2), s aspekta energetske učinkovitosti i mehaničke stabilnosti pokrovnih izolatorskih stijena, povoljnije za njegovo skladištenje od utiskivanja CO_2 u superkritičom stanju.

U okviru disertacije provedena je i simulacija transporta CO_2 dijelom postojećeg cjevovoda od ograde Objekata frakcionacije Ivanić Grad do utisne bušotine Iva-5 na polju Ivanić. Simulacija je provedena primjenom softvera *HYSYS*. Navedena dionica postojećeg cjevovoda koristi se u projektu povećanja iscrpka iz ležišta polja Ivanić. Ukupna duljina cjevovoda je 9 627 m, a vanjski promjeri cijevi su: 219,1 mm (8 in.), 168,3 mm (6 in.), 114,30 mm (4 in.) i60,3 mm (2 in.). Uvjeti transporta i utiskivanja pažljivo su odabrani kako bi se postigla ravnoteža između sigurnosti transporta, učinkovitosti skladištenja i smanjenja rizika migracije utisnutog fluida. Simulacija protjecanja fluida cjevovodom pokazuje da fluid ostaje u tekućem stanju cijelo vrijeme transporta cjevovodom (do ušća bušotine) u rasponu temperatura na ulazu u cjevovod od -50 do 27 °C pri tlaku od 70 bar, zatim u rasponu temperatura na ulazu u cjevovod od -50 do 20 °C pri tlaku od 60 bar, kao i u rasponu temperatura od -40 do 10 °C pri tlaku od 50 bar. Primjenjivi su sustavi koje karakteriziraju tlak na ulazu u cjevovod u rasponu od 60 bar do 70 bar i temperatura na ulazu u cjevovod u rasponu od 10 do 20 °C. Transport CO_2 cjevovodom u tekućem stanju zahtijeva niži tlak, a time i manju potrošnju energije, ali budući da se radi o graničnim uvjetima, povećan je rizik pojave dvofaznog protoka.

Rezultati simulacije za postavljeni model pokazali su da, ukoliko se želi očuvati zahtijevana faza protjecanja fluida, potrebno je imati dovoljnu dobavu, jer uslijed velike duljine plinovoda, koeficijent prijenosa topline značajno utječe na promjenu fazne ravnoteže fluida. Kako bi se zadržala temperatura fluida kroz odabrani transportni sustav, maseni protok treba biti veći od 20 000 kg/h. Svi slučajevi simulacije protoka fluida cjevovodom, kod temperatura na početku cjevovoda od 40 °C, 65 °C i 80 °C i tlaka na početku cjevovoda od 140 bar, 180 bar i 200 bar zadovoljavaju zahtijevane kriterije transporta CO_2 cjevovodom u superkritičnom stanju i njegovog utiskivanja u ležište u tekućem stanju, a s obzirom na najmanju potrošnju energije, transport CO_2 pri temperaturi od 40 °C i tlaku 140 bar je najpogodniji.

Kako se taložni okoliš, struktura i neogenski litofacijesi u polju Ivanić potpuno uklapaju u geološku povijest evolucije Panonskog bazenskog sustava, odnosno pojedinačnih struktura unutar Savske depresije (VRBANAC et al., 2010 a; MALVIĆ, 2011 i 2012; MALVIĆ & JOVIĆ, 2012, MALVIĆ & VELIĆ, 2011, NOVAK ZELENIKA et al., 2013) tako će model utiskivanja i pohrane CO_2 u to polje biti gotovo potpuno primjenjiv i na ostala eksploatacijska polja te depresije.

2. ZAKONSKA REGULATIVA ZA POSTUPANJE S CO_2 I PREUZETE OBVEZE SMANJENJA EMISIJA

Porast prosječne temperature na Zemlji posljedica je povećane koncentracije stakleničkih plinova u atmosferi. Iako postoje različite teorije, najčešće korištene tumače učinak staklenika kao posljedicu ljudskih aktivnosti, prvenstveno krčenja šuma i izgaranja fosilnih goriva. Stakleički plinovi mogu biti prirodni i sintetički (ne postoje u prirodi, već su umjetno stvoreni), dok izvori njegove emisije mogu biti antropogeni i prirodni. CO_2 se smatra najznačajnijim stakleničkim plinom antropogenog podrijetla.

Sve do sedamdesetih godina prošloga stoljeća relativno mala ili gotovo nikakva pozornost nije se posvećivala dugoročnoj zaštiti atmosfere. Pobuđena svijest o potrebi očuvanja okoliša, suočena s problemom globalnog zatopljenja i klimatskih promjena, pokreće održavanje prve Svjetske konferencije o klimi (engl. *World Climate Conference, 1979.*), u organizaciji Svjetske meteorološke organizacije (engl. *World Meteorological Organization,* skr. *WMO*). S ciljem prikupljanja podataka o posljedicama i potencijalnim opasnostima globalnog zatopljenja, Program za okoliš Ujedinjenih naroda (engl. *United Nations Environment Programme,* skr. *UNEP*) i WMO osnovali su Međuvladino tijelo o klimatskim promjenama (engl. *International Panel on Climate Change*, skr. *IPCC,* 1988.). *Okvirna konvencija Ujedinjenih naroda o klimatskim promjenama* (engl. *United Nations Framework Convention on Climate Change*, skr. *UNFCCC*), potpisana na Konferenciji Ujedinjenih naroda o okolišu i razvoju (engl. *UN Conference on Environment and Development*, skr. *UNCED*) u Rio de Janeiru (engl. *Rio Earth Summit*), stupila je na snagu 21. ožujka 1994. godine, nakon što ju je potvrdilo 50 zemalja članica Međuvladinog tijela o klimatskim promjenama. Vrhovno tijelo Konvencije je Konferencija članica (engl. *Conference of the Parties*, skr. *COP*). Potpisnice *UNFCCC*-a svrstane su u tri kategorije (*UNFCC, 1992*):

- Zemlje Priloga I (industrijalizirane zemlje),
- Zemlje Priloga II,
- Zemlje u razvoju.

Osnovna razlika zemalja potpisnica navedenih u Prilogu II i zemalja potpisnica navedenih u Prilogu I je u tome što su zemlje potpisnice navedene u Prilogu II preuzele obvezu osnivanja financijskih fondova za pomoć zemljama u razvoju i pomoći u obliku transfera znanja i tehnologije za zaustavljanje klimatskih promjena. Potpisivanjem Konvencije, Republika Hrvatska (zemlja Priloga I) preuzela je obveze godišnjeg

izvještavanja Konferencije članica o izvorima i količinama emisija stakleničkih plinova, smanjenja antropogenih emisija stakleničkih plinova, izradbe nacionalnih strategija za rješavanje problema emisija stakleničkih plinova, kao i izradbe strategija prilagodbe klimatskim promjenama te prisustvovanje sastancima *COP-a* (BOROMISA et al., 2009).

2.1. Kyotski protokol

Dana 11. prosinca 1997. godine, na trećem sastanku zemalja potpisnica *UNFCCC* donesen je tzv. *Kyotski protokol*. Sukladno Protokolu, zemlje iz Priloga I *UNFCCC* (Prilog B prema Kyotskom protokolu), su se obvezale u periodu od 2008. do 2012. godine smanjiti emisiju ugljikova dioksida (CO_2), didušikovog oksida (N_2O) i metana (CH_4) za 5 % u odnosu na količine emisija iz 1990. godine, kao i emisiju perfluorougljika (PFC), hidrofluorougljika (HFC) i sumporovog heksafluorida (SF_6) također za 5 %, u odnosu na emisije iz 1995. godine. Budući da su klorofluorougljici (CFC) obuhvaćeni *Montrealskim protokolom* o tvarima koje oštećuju ozonski omotač (iz 1987. godine), nisu obuhvaćeni *Kyotskim protokolom.*

Kyotski protokol je stupio na snagu 2005. godine, nakon što je ratificiran od strane 55 zemalja koje su 1990. godine bile odgovorne za 55 % emisija stakleničkih plinova, odnosno ratifikacijom Rusije. Iako aktivne u vremenu kreiranja odredbi *Kyotskog protokola*, SAD još uvijek nisu ratificirale isti, a kao jedan od glavnih razloga navode neuvođenje zadanih sniženja emisija i za zemlje u razvoju. Naime, na prijedlog SAD-a uvedeno je načelo fleksibilnih tržišnih mehanizma koji omogućavaju fleksibilnost roka postizanja zadanih smanjenja emisija i to Mehanizma zajedničke provedbe (engl. *Joint Implementation*), Mehanizma čistog razvoja (engl. *Clean Development Mechanism*) i Trgovine emisijama (engl. *Emission Trading*), kao i smanjenje emisija sintetičkih plinova poput PFC, HFC i SF_6 (HRNČEVIĆ, 2008).

Provedba obveza proizašlih iz *Kyotskog protokola* na nacionalnoj razini temelji se na raspodjeli zadanih kvota smanjenja emisija stakleničkih plinova na industrijske grane i pogone navedene u Prilogu A *Kyotskog protokola*. Na temelju propisanih smanjenja emisija u odnosu na 1990. godinu, zemljama iz Priloga B su dodijeljene dopuštene količine emisija. Svaka pojedina zemlja smije emitirati tijekom određenog razdoblja količinu dodijeljenu u obliku dozvola za emitiranje (količina od 1 t ekvivalenta CO_2). Neke su zemlje čak dobile i dopuštenje za povećanje emisija, kao npr. Norveška za 1 %, te Island za 10 %, zbog velikog udjela obnovljivih izvora u proizvodnji energije. Dana 11. ožujka 1999. godine Republika Hrvatska se potpisivanjem *Kyotskog protokola* obvezala smanjiti emisije stakleničkih plinova

za 5 % u odnosu na emisije 1990. godine. Hrvatski je Sabor 27. travnja 2007. godine ratificirao *Kyotski protokol*.

Dana 31. svibnja 2002. godine, petnaest zemalja Europske Unije zajednički je ratificiralo Protokol, s obvezom sniženja emisija stakleničkih plinova od 8 % u okviru sustava zajedničkog sniženja emisija (tzv. *bubble* sustav). Europska Unija proizvodi gotovo 22 % svjetskih emisija stakleničkih plinova i 17 % svjetskih emisija CO_2, koje proizlaze iz energetskog sektora (HRNČEVIĆ, 2008). Posljedice neispunjavanje obveza pojedine zemlje u pogledu smanjenja emisija bile su u vidu ostvarivanja razlike, uvećane za 30 % u sljedećem obvezujućem razdoblju, gubitka prava na sudjelovanje u trgovini emisijama, kao i izradbe Plana akcija za poštivanje obveza proizašlih iz *Kyotskog protokola*. Zamjerke velikog broja stručnjaka na ideju i provođenje *Kyotskog protokola* odnosile su se na postavljanje preoptimističnih ciljeva, iziskivanje velikih troškova, odabir 1990. godine kao referentne, te neuključivanje zemalja „trećeg svijeta“ i zemalja u razvoju u obvezatna smanjenja emisija (HRNČEVIĆ, 2008).

2.2. Očekivanja u post-kyotskom periodu

Trenutno se nalazimo u tzv. „post-kyotskom“ razdoblju. Izvješća o emisijama upućuju na to da je Hrvatska ispunila zahtijevano sniženje emisija, međutim, ne kao rezultat doista primijenjenih metoda i tehnologije, nego nažalost, kao rezultat smanjenja gospodarskih aktivnosti. Prema prihvaćenom sporazumu na 18. Konferenciji članica (*COP 18*) iz Dohe, priključenjem Hrvatske Europskoj uniji, prihvatili smo zajednički cilj smanjenja emisije za 20 %, u odnosu na 1990. godinu. Postavljeni interni cilj Republike Hrvatske podrazumijeva smanjenje emisija za izvore iz sustava trgovanja emisijama stakleničkih plinova za 21 % u odnosu na 2005. godinu. Za emisije izvan sustava trgovanja emisijama (sektor prometa, male industrije, kućanstva i usluga, poljoprivrede i gospodarenja otpadom) postoji mogućnost povećanja emisije za 11 % u odnosu na 2005. godinu.

Shema trgovanja emisijama stakleničkih plinova u Europskoj uniji (engl. *Emission Trading Scheme*, skr. *EU ETS*) je međunarodni sustav trgovanja emisijama stakleničkih plinova, koji predstavlja jedan od fleksibilnih mehanizama *Kyotskog protokola*. Sustav se zasniva na *EU Direktivi 2003/87/EC* s ciljem izvršenja obveza preuzetih *Kyotskim protokolom*. Podrazumijeva se da države članice ograniče ukupne emisije stakleničkih plinova iz instalacija obuhvaćenih *EU ETS* Direktivom na vlastitom području te se tom svrhom svakoj od instalacija izdaje dozvola za emitiranje točno određene količine emisije u obliku dodijele emisijske kvote, odnosno određenog iznosa prava na emisiju. Pravima na

emisiju mogu trgovati sve fizičke i pravne osobe u EU, a jedno pravo na emisiju odgovara emisiji 1 t ekvivalenta CO_2. Republika Hrvatska je 2013. godine pristupila *EU ETS* sustavu. Za instalacije koje nisu obuhvaćene *ETS* sustavom plaća se godišnja naknada za emisije stakleničkih plinova po principu plaćanja prema emitiranoj količini. Naknada se plaća Fondu za zaštitu okoliša i energetsku učinkovitost, sukladno *Uredbi o jediničnim naknadama, korektivnim koeficijentima i pobližim kriterijima i mjerilima za utvrđivanje naknade na emisiju u okoliš ugljikova dioksida, „Narodne novine“ br. 73/07 i 48/09*. Tržišna cijena emisijske jedinice trenutno iznosi oko 7 EUR-a i rezultat je smanjenje industrijske aktivnosti. Međutim, opći cilj smanjenja emisija stakleničkih plinova Europske unije do 2020. godine za 20 % u odnosu na emisije u 1990. godini planira se provesti na način linearnog smanjenja ukupnog broja raspoloživih emisijskih jedinica za dodjelu po godišnjoj stopi od 1,74 % od 2013. godine, što bi trebalo rezultirati povećanjem njihove tržišne cijene, a posljedično i stimulirati obveznike sustava trgovanja da ulažu u tehnologije za smanjenje emisija.

Najavljena je i stroža aktivnost Europske unije s ciljem smanjenja emisija za 80 % do 2050. godine na način potpune „dekarbonizacije“ proizvodnje energije. Načini postizanja ovog cilja, opisani su u Energetskoj mapi za 2050. godinu (engl. *The Energy Roadmap 2050*), koju je predstavila Europska komisija. Scenarij, predstavljen u izdanju „*Energy Technology Perspectives 2014“* Međunarodne agencije za energiju (engl. *International Energy Agency,* skr. *IEA*) predviđa potrebu smanjenja emisija stakleničkih plinova za čak 40 10^9 t do 2050. godine, ukoliko se porast prosječne temperature želi zadržati ispod 2°C. Primjenom tehnologije kaptiranja i geološkog skladištenja CO_2 ostvarilo bi se 14 % ukupno zahtijevanog sniženja (*IEA, 2014*).

2.3. Geološko skladištenje CO_2

Pod nazivom „geoinženjering“ znanstvenici razvijaju brojne tehnike kojima bi se kontrolirala klima. Iako mogućnost realizacije mnogih od njih ukazuje na čovjekovu sposobnost smanjenja klimatskih promjena, s pravom se postavlja pitanje njihovog dugoročnog utjecaja na ekosustav. Tehnologija kaptiranja i geološkog skladištenja CO_2 (engl. *Carbon Capture and Storage*, skr. *CCS*) predstavlja danas već konvencionalnu metodu smanjenja emisija stakleničkih plinova, koja u svjetlu trgovanja emisijama postaje ekonomski prihvatljiva.

U prilog provođenja *CCS* tehnologije ide značajno iskustvo naftno-plinskih kompanija u tehnologiji utiskivanja fluida u duboke geološke slojeve (utiskivanje slojne vode u sklopu sekundarnih metoda pridobivanja, utiskivanje metana u podzemna skladišta plina, utiskivanje

plina u svrhu povećanja iscrpka), kao i činjenica da su nafta i prirodni plin u njima bili „zarobljeni“ nekoliko stotina tisuća godina pa se očekuje da bi sustav doveden u stabilno stanje s nekim drugim fluidom trebao mirovati približno jednako vrijeme. Nadalje, za razliku od tehnologije utiskivanja prirodnog plina koji je u atmosferskim uvjetima zapaljiv, a u određenim i eksplozivan, CO_2 ne podržava gorenje, niti je eksplozivan. *CCS* tehnologija potvrđena je od strane Europske komisije kao jedna od tehnologija fleksibilnih mehanizama provođenja *Kyotskog protokola*. Fleksibilni mehanizmi Protokola obuhvaćaju ulaganja kapitala u projektne aktivnosti, odnosno programe namijenjene smanjivanju emisija stakleničkih plinova u svrhu pribavljanja jedinica smanjenja emisija, odnosno ovjerenih smanjenja emisija. U Europi je bio postavljen cilj pokrenuti i voditi čak 12 opsežnih demonstracijskih projekata do 2015. godine, kako bi se omogućio sveobuhvatni komercijalni razvoj do 2020. godine. U tu je svrhu u siječnju 2008. godine Europska komisija izdala „Klimatsko-energetski paket“ kojim se predlaže Direktiva o geološkom skladištenju CO_2.

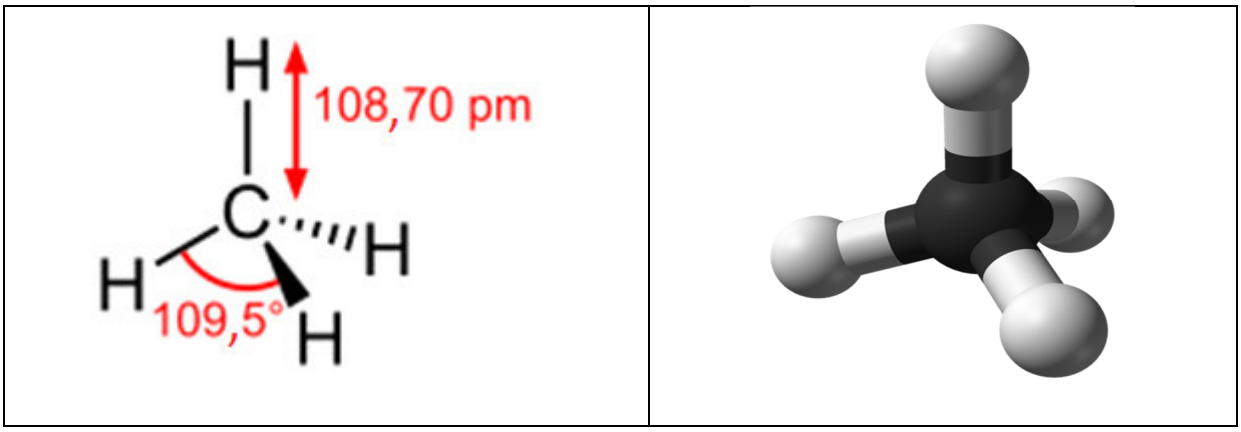
EU Direktiva o geološkom skladištenju ugljikova dioksida 2009/31/EC (tzv. “*CCS* Direktiva”) propisuje pravni okvir za ekološki sigurno geološko skladištenje CO_2 s ciljem ublažavanja klimatskih promjena. Direktiva pokriva tehnologiju skladištenja i navodi uvjete predviđene tijekom životnog vijeka skladišta. Transpozicija „CCS Direktive“ u nacionalnu regulativu provedena je kroz *Zakon o rudarstvu „Narodne novine“ br. 56/13 i 14/14* te *Pravilnik o trajnom zbrinjavanju plinova u geološkim strukturama „Narodne novine“ br. 106/03.* Tako, sukladno članku 11. *Zakona o rudarstvu*, eksploatacijom mineralnih sirovina smatra se i trajno zbrinjavanje plinova u geološkim strukturama, a *Pravilnik o trajnom zbrinjavanju plinova u geološkim strukturama* propisuje uvjete koji moraju biti ispunjeni za legalno skladištenje CO_2 u geološke strukture.

3. OSNOVNA FIZIKALNA I KEMIJSKA SVOJSTVA CH_4 i CO_2

Ponašanje plinova kod različitih aktivnosti, kao što su transport cjevovodom, utiskivanje u ležište, kao i mogućnost zadržavanja utisnutog plina u ležištu ovisi o njihovim fizikalnim i kemijskim svojstvima. U nastavku teksta su opisana osnovna fizikalna i kemijska svojstva najčešćih ležišnih plinova.

3.1. Osnovna fizikalna i kemijske svojstva metana (CH_4)

Metan je najjednostavniji spoj ugljikovodika (***slika 3-1***.). Kut između kovalentnih veza iznosi 109,5º, a polumjer molekule je 108,7 pm. Metan je plin bez boje, mirisa i okusa. Otkriven je u drugoj polovici 18. stoljeća (Alessandro Volta). U sastavu prirodnog (ugljikovodičnog) plina sudjeluje s najvećim udjelom (85 - 95 %) i tako predstavlja vrijedno fosilno gorivo. Često se naziva i „zemnim plinom“. Gorenjem metana, uz nazočnost kisika, nastaje ugljikov dioksid i voda. Smjesa 5 - 10 % metana i zraka je eksplozivna. Fizikalno kemijska svojstva metana prikazana su u ***tablici 3-1***.
(*http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp*).



Slika 3-1. *Molekula metana (*http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp*)*

Nakon vodene pare i ugljikova dioksida, metan je treći najznačajniji stakleničkі plin. Karakterizira ga jači stakleničkі učinak od ugljikova dioksida, a manji od vodene pare. Stakleničkі učinak određenog stakleničkog plina u atmosferi utvrđuje se pomoću atmosferskog životnog vijeka stakleničkog plina i njegovog kemizma. Atmosferski životni vijek predstavlja vrijeme potrebno da se promijeni ukupna količina plina u atmosferi. Kemizam promatranog plina odnosi se na vrijeme potrebno da promatrani stakleničkі plin prijeđe u neki drugi oblik, npr. CO_2 u procesu fotosinteze prelazi u O_2. Životni vijek CH_4 u

atmosferi iznosi 10 godina, a nakon toga se razlaže na CO_2 i vodu. Koncentracija metana u Zemljinoj atmosferi značajno se povećala, što se prvenstveno pripisuje poljoprivredi i stočarstvu. Izvori atmosferskog CH_4 se mogu podijeliti na prirodne i antropogene. Od prirodnih izvora CH_4 najznačajniji su močvare i produkti životinjske aktivnosti. Osim prirodnim procesima, CH_4 se u atmosferu oslobađa i kao posljedica ljudskih aktivnosti, od kojih su najznačajnije emisije prilikom proizvodnje i prerade fosilnih goriva, zatim emisije s odlagališta otpada koje nastaju fermentacijom otpada, emisije prilikom obrade otpada, emisije tijekom poljoprivrednih aktivnosti (naročito tijekom proizvodnje riže) te emisije tijekom sagorijevanja biomase (*EPA, 2010*).

Tablica 3-1. *Fizikalno-kemijske karakteristike metana (*http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp*)*

Kemijska formula	CH_4
Molarna masa	16,04 g/mol
Izgled	Bezbojan plin, bez mirisa i okusa
Gustoća i faza	0,717 kg/m^3 (plin, 0 °C)
	416 kg/m^3 (tekućina)
Topljivost u vodi	35 mg/l (17 °C)
Talište	-182,5 °C (90,7 K)
Vrelište	-161,6 °C (111,6 K)
Temperatura paljenja	-188 °C

CH_4 se pojavljuje i u ležištima ugljena. Prilikom nastanka ugljena određena količina CH_4 ostaje adsorbirana na površini ugljena ili je „zarobljena“ u pornom prostoru. Kod nekonvencionalne metode pridobivanja metana iz ležišta ugljena (engl. *Enhanced Coal Bed Methane,* skr. *CBM*), CO_2 se utiskuje u sustav mikropora ugljenih slojeva. Zbog djelovanja kapilarnih tlakova i adsorpcijskoga vezivanja na čestice ugljena, CO_2 istiskuje dio prvobitnoga metana te na taj način dolazi do njegove traje pohrane. Na mogućnost adsorpcije CO_2 utječu veličina pora i njihova distribucija, temperatura, porni tlak i površinski kemizam. Količina CO_2 koja može biti utisnuta u pore ovisi o tlaku, ali samo do određenog iznosa. Kod

previsokog tlaka uspostavlja se ravnoteža na način da toliko plina otiđe iz pora koliko ga se utisne (MOHSER, 2011).

3.2. Osnovna fizikalna i kemijska svojstva ugljikova dioksida (CO_2)

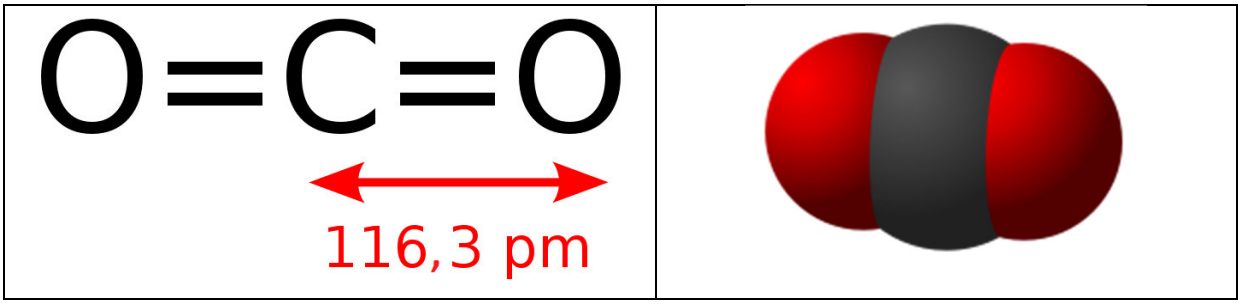
Ugljikov dioksid, kao dio ugljikova ciklusa, važan je za fotosintezu autotrofnih organizama koji upijajući CO_2, Sunčevo toplinsko zračenje i vodu, stvaraju ugljikohidrate i kisik. Ugljikohidrati služe kao gorivo u procesu staničnog disanja te se na taj način CO_2 vraća u atmosferu. Ugljikov dioksid se stvara i kao rezultat izgaranja, prilikom vulkanskih aktivnosti, sagorijevanja organske tvari, kemijskih reakcija kiselina i metalnih karbonata (u morima i oceanima) te respiratornim procesima. Međutim, posebice zadnjih 150 godina, antropogene aktivnosti, kao što su sagorijevanje fosilnih goriva te različiti industrijski procesi predstavljaju velike izvore CO_2. Ukorak s industrijskim razvojem, koncentracija je unazad 150 godina porasla za oko 30 % (HRNČEVIĆ, 2008).

Velike količine ugljika isključene su iz ciklusa kruženja jer su vezane u stijenama ili su otopljene kao CO_2 u oceanima i morima, gdje tvore H_2CO_3. Količina CO_2 u svjetskim morima i oceanima mnogo je veća od količine CO_2 u atmosferi. Smatra se da su oceani, od 1800. godine do danas, apsorbirali gotovo polovicu antropogenog CO_2, tj. oko $120 \cdot 10^9$ t.

Koncentracija CO_2 mjeri se od pedesetih godina prošlog stoljeća na području Južnog pola i planine Mauna Loa koja je aktivni vulkan u Havajskom otočju. Podatci za razdoblja prije negoli je počelo instrumentalno mjerenje dobivaju se mjerenjem koncentracije CO_2 u mjehurićima zraka unutar leda koji je jezgrovan u polarnim područjima (NEFTEL, 1982 i 1985). Koncentracija CO_2 promjenjiva je u prostoru i vremenu. Budući da je na sjevernoj polutci koncentrirana najveća količina kopna i radi se o industrijski razvijenom području, koncentracije CO_2 su visoke, naročito u zimskim mjesecima kada vegetacija miruje. Zamijećene promjene koncentracija kreću se u rasponu od 6 ± 3 ppm. Analize vrijednosti koncentracija upućuju da su današnje razine koncentracija CO_2 najviše u posljednjih 650 000 godina (HRNČEVIĆ, 2008). Trenutna koncentracija CO_2 u atmosferi iznosi 400,96 ppm (*http://co2now.org/*).

Ugljikov dioksid je kemijski spoj sastavljen od dva atoma kisika koja su kovalentno vezana za jedan atom ugljika. Kao standardni naziv spoja također se koristi izraz ugljikov(IV) oksid. Premda se često može sresti i inačica imena „ugljični dioksid“, MACAN (2013) navodi da se pri tvorbi imena spojeva koriste posvojni pridjevi izvedeni iz imena elemenata, dok se gradivni pridjevi izvedeni iz elementarnih tvari rabe za opis tvari iz koje je neki predmet izrađen.

CO_2 je bez boje, a kod malih koncentracija i bez mirisa. Kod većih koncentracija ima oštar, kiselkast miris, može izazvati osjećaj gušenja i razdraženost. Koncentracija iznad 5 % se smatra opasnom po život. Kod standardnog tlaka i temperature, gustoća CO_2 iznosi oko 1,98 kg/m^3. Molekula CO_2 linijskog je oblika, a tvore je dvije dvostruke kovalentne veze (***slika 3-2.***). Molekula nema električni dipol, CO_2 je srednje kemijski reaktivan i nezapaljiv, ali podržava gorenje metala kao što je magnezij. Fizikalno kemijske karakteristike CO_2 prikazane su u ***tablici 3-2***. CO_2 je anhidrid karbonatne kiseline (H_2CO_3), koja je dosta nestabilna u vodenoj otopini te se rastavlja na ugljikov dioksid i vodu (*http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp*).



Slika 3-2. *Molekula ugljikova dioksida (*http://www.sciencea2z.com/*)*

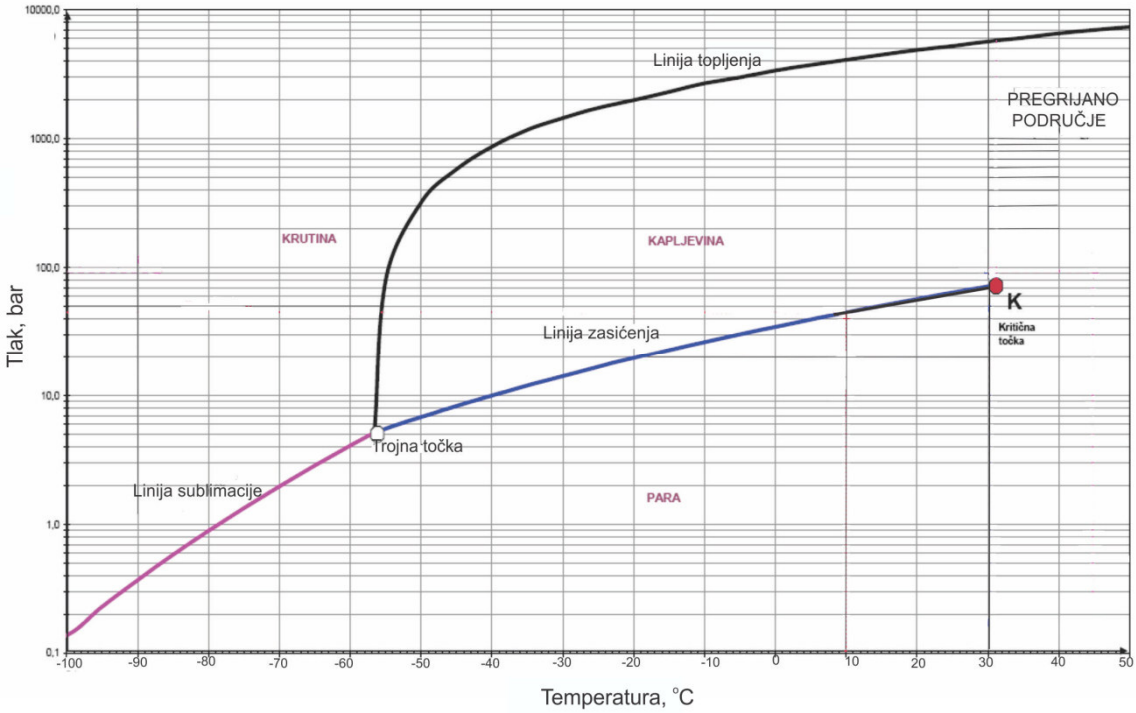
Tablica 3-2. *Fizikalno-kemijske karakteristike ugljikova dioksida (*http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp*)*

Kemijska formula		CO_2
Molekularna masa		44 kg/mol
Talište		-57 °C (216 K)
Vrelište		-78 °C (195 K)
Gustoća	kod 0 ^{0}C i 1,013 bar (plin)	1,976 kg/m^3
	kod 0 ^{0}C i 34,8 bar (kapljevina)	914 kg/m^3
	kod -56,6 ^{0}C i 1,013 bar (krutina)	1 512 kg/m^3
Topljivost		0,145 g u 100 g vode
Kritična točka		31,1 °C; 73,8 bar
Trojna točka		5,1 bar, -56,6 °C
Gustoća kod tlaka i temperature koji karakteriziraju kritičnu točku		468 kg/m^3

Fizikalno stanje CO_2 ovisno je o temperaturi i tlaku (***slika 3-3***.). Kod atmosferskog tlaka i kod temperature od -78 °C, CO_2 se izravno, bez stvaranja prijelazne tekuće faze,

pretvara u krutinu, tzv. „suhi led“. To je prvi puta zapazio francuski kemičar Charles Thilorier 1825. godine. Glavna mu je prednost što se ne topi u tekuću fazu, nego izravno sublimira pa se često koristi u prehrambenim centrima, laboratorijima, trgovačkim brodovima i dr.

Ravnotežna stanja tvari koja se uspostavljaju pri određenim uvjetima tlaka i temperature prikazuju se faznim dijagramom ili dijagramom agregatnih stanja. Fazni dijagram za CO_2 prikazan je na ***slici 3-3***. Krivulje u dijagramu razdvajaju ravnotežna stanja dviju faza. Isparavanje opisuje prelazak iz tekuće u plinovitu fazu, taljenje prijelaz iz krute u tekuću, sublimacija iz krute u plinovitu, ukapljivanje ili kondenzacija je prijelaz iz plinovite u tekuću fazu, smrzavanje iz tekuće u krutu, dok depozicija predstavlja prijelaz iz plinovite u krutu fazu. Točka u kojoj koegzistiraju sve tri faze, određena sjecištem svih krivulja na dijagramu, naziva se trojna točka (5,1 bar, -56,6 °C).



Slika 3-3. *Fazni dijagram CO_2 (NOVOSEL, 2009)*

U slučaju CO_2, pri tlaku od 1 bar ne postoji tekuća faza. U području temperatura između temperature trojne točke (-56,6 °C) i temperature kritične točke (31,1 °C), uz uklanjanje proizvedene topline te komprimiranjem na odgovarajućem tlaku ukapljivanja, CO_2 je moguće držati u tekućem stanju, no samo kod tlakova iznad 5,1 bar. Iznad temperature kritične točke plinovita faza se niti za jedan tlak para ne može prevesti u tekuću fazu, što

znači da je energija atoma ili molekula na tim temperaturama veća od njihovih privlačnih sila koje ih drže na malim udaljenostima u tekućoj i krutoj fazi. Što je međuatomska veza jača, veća je i kritična temperatura. Kada se čisti spoj u plinovitom ili tekućem stanju zagrijava i stlači iznad kritične točke (73,9 bar, 31,1 °C) postaje gusti, stišljivi, tzv. „superkritičan fluid“ koji pokazuje svojstva i tekućine i plina. Takva gusta faza ima viskoznost sličnu plinu, a gustoću bližu tekućinama (LOŠ, 2009, *http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp*).

4. DOSADAŠNJA ISKUSTVA KOD UTISKIVANJA CO_2 U PODZEMLJE

Plin CO_2, generiran procesima izgaranja fosilnih goriva ili pridobiven tijekom eksploatacije nafte ili prirodnog plina, utiskuje se u naftna i plinska ležišta s ciljem povećanja iscrpka već 30-ak godina te je trenutno aktivno nekoliko desetaka *EOR* projekata širom svijeta. *EOR* (engl. *Enhanced Oil Recovery*) ili *EGR* metodama (engl. *Enhanced Gas Recovery*) povećanja iscrpka utiskivanjem CO_2 kreira se jedan zatvoreni krug u sustavu proizvodnje energije, na način da se dio pridobivenog ugljika vraća nazad u podzemlje u obliku CO_2.

Ležišta pogodna za primjenu metode povećanja iscrpka utiskivanjem CO_2 mogu se približno opisati sljedećim vrijednostima (SARAPA, 1981; STALKUP, 1980):

- *viskoznost nafte* (μ_o) <12 *mPa·s,*
- *gustoća nafte* (ρ_o) $825 - 865$ *kg/m*^{3},
- *rezidualno zasićenje naftom* (S_{or}) > 25 *%,*
- *početni ležišni tlak* (p_i) >100 *bar.*

Utiskivanjem CO_2 iscrpak nafte obično se povećava za 10 do 14 % (SARAPA, 1981 i SEČEN 2006). Brojnim laboratorijskim istraživanjima utvrđeni su sljedeći pozitivni učinci primjene CO_2 na povećanje iscrpka nafte: (a) CO_2 znatno smanjuje viskoznost nafte i povećava viskoznost vode te posljedično, (b) dolazi do promjene gustoće nafte i vode, (c) bubrenja nafte, (d) isparavanja nafte, (e) povećanja propusnosti ležišne stijene, (f) promjene močivosti stijena te (g) moguće pojave režima otopljenog plina (AL-JARBA & AL-ANAZI, 2009 i SEČEN, 2006). Istiskivanje nafte moguće je u uvjetima nemiješanja faza i u uvjetima miješanja faza. Pri ležišnom tlaku CO_2 se ne miješa s naftom. Istiskivanje nafte u uvjetima nemiješanja podrazumijeva stvaranje fronte istiskivanja, koja podrazumijeva zonu nafte s otopljenim CO_2, zatim zonu utisnutog plina iza koje slijedi potisna voda. Istiskivanje nafte u uvjetima miješanja fluida postiže se kod tlakova viših od tlaka miješanja, a podrazumijeva potpuno savladavanje kapilarnih sila koje zadržavaju naftu u pornom prostoru. Primarno istiskivanje nafte počinje u uvjetima nemiješanja, a tijekom istiskivanja dolazi do postupne promjene sastava fluida na granici faza. Plinovita faza, zbog razlike u viskoznosti, kreće se brže kroz ležište te dolazi u kontakt s originalnom slojnom naftom. Zbog promjene fazne ravnoteže dio plina se otapa u nafti, a ugljikovodici iz nafte prelaze u plinsku fazu. Višestrukim kontaktom utisnog plina i nafte, koncentracija u plinskoj fazi se povećava, a stvara se fluid koji je takvog sastava da predstavlja otapalo za naftu. Daljnje istiskivanje

odvija se u uvjetima miješanja, što podrazumijeva nestanak granica faza, poništavanje međufaznih napetosti i kapilarnih sila i ispiranje nafte iz ležišta (SARAPA, 1981; CHRISTIE & BOND, 1987; SEČEN 2006).

Uspostavljanje zone miješanja ovisi o ležišnom tlaku, temperaturi ležišta te o sastavu nafte. Tlak miješanja jednak je ili nešto viši od početnog ležišnog tlaka, ali ne smije biti viši od tlaka loma naslaga (SEČEN, 2006). Prema TABER et al. (1997) moguće je postići uvjete miješanja CO_2 i nafte u ležištima s gustoćom ležišnog fluida između 788 i 882 kg/m^3 i dubinom između 760 i 3 700 m. Rezultati laboratorijskih istraživanja mogućnosti primjene CO_2 za istiskivanje nafte u Republici Hrvatskoj prikazani su u ***tablici 4-1.***

Tablica 4-1. *Pregled rezultata laboratorijskih istraživanja mogućnosti primjene CO_2 za istiskivanje nafte u Republici Hrvatskoj (SEČEN, 2006)*

Eksploatacijsko polje ugljikovodika	**Početni uvjeti**				**Svojstva nafte bez CO_2**			**Svojstva nafte zasićene s CO_2**			
	h (m)	**p_i (bar)**	**T_R (°C)**	**P_b bar**	**R_s (m^3/m^3)**	**B_{oi}**	**μ_o (mPa·s)**	**p_m (bar)**	**$R_s(CO_2)$ (m^3/m^3)**	**B_{os}**	**μ_{os} (mPa·s)**
Žutica	1895	219	111	121	79	1,31	0,63	190	110	1,140	0,42
Ivanić	1580	184	98	124	62	1,22	0,78	200	62	1,180	0,49
Obod	2075	300	137	172	79	1,32	0,74	272	125	1,288	0,45
Ševkovica	2380	330	137	107	29	1,21	1,00	273	190	1,338	0,56
Beničanci	1890	195	123	155	71	1,26	1,42	273	28	1,080	1,05
Šandrovac	900	80	60	78	48	1,15	2,15	175	8,5	1,015	0,52

Gdje je:

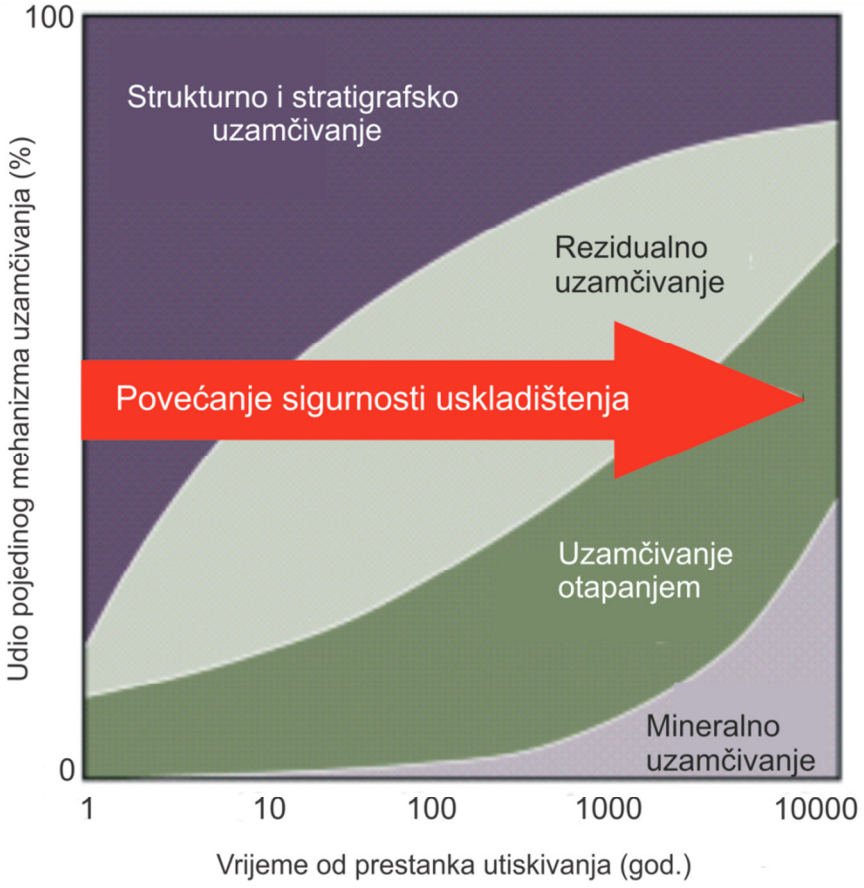
h	*prosječna dubina ležišta (m,*
p_i	*početni ležišni tlak (bar),*
T_R	*ležišna temperatura (°C),*
p_b	*tlak zasićenja (bar),*
R_s	*početni plinski faktor*
μ_o	*viskoznost nafte (mPa·s),*
p_m	*tlak miješanja nafte i CO_2 (bar),*
$R_s(CO_2)$	*količina CO_2 otopljenog u nafti (m^3/m^3),*
B_{os}	*obujamski koeficijent za naftu zasićenu s CO_2,*
μ_{os}	*viskoznost nafte zasićene s CO_2 (mPa·s).*

„Uzamčivanje“ CO_2, odnosno njegovo trajno zadržavanje u geološkom sloju u kojeg je utisnut (također se koristi i pojam „geološka sekvestracija“), ovisi o ležišnom tlaku i temperaturi te o debljini krovinskih stijena. Prema BACHU (2008), geološki mediji pogodni za skladištenje CO_2 moraju imati dovoljan kapacitet i zadovoljavajuću injektivnost koja omogućava utiskivanje dobavnih količina CO_2. Dodatni mehanizam se odnosi na mineralno uzamčivanje CO_2 (ZEVENHOVEN & KOHLMANN 2002; ZEVENHOVEN. & KAVALIAUSKAITE, 2004; *IPCC, 2005*; ZEVENHOVEN et al., 2007; SIPILÄ et al., 2008; LU et al., 2011). Uz sve navedeno, kao vrlo važan čimbenik kod geološkog skladištenja CO_2 pojavljuje se kvaliteta izolatorskih stijena (BAUER et al., 2012). Kod odabira smjestišta projekta geološkog skladištenja CO_2 treba imati na umu da utiskivanje CO_2 u slojeve s podzemnom vodom koju bi čovjek mogao konzumirati ili koristiti u druge svrhe nije dozvoljeno. Strukturne zamke smještene u tektonski aktivnim zonama također ne predstavljaju opciju.

Utiskivanje CO_2 u superkritičnom stanju uobičajena je praksa. U superkritičnom stanju fluid se u pornom prostoru kreće poput plina, s tim da, poput tekućina, zauzima manji obujam. Geološki slojevi dublji od 800 m osiguravaju ležišni tlak dovoljan za zadržavanje CO_2 u superkritičnom stanju. Tlak utiskivanja mora biti dovoljan kako bi se omogućilo kretanje CO_2 unutar ležišne stijene, ali ne smije stvarati dodatne frakture u krovini koja ima ulogu nepropusnih izolatorskih stijena, jer bi se u suprotnom dogodila migracija CO_2 prema površini (*IPCC, 2005*). Danas se u svijetu ovakve tehnike i postupci koriste u brojnim državama te geološkim prostorima. Smjestišta važnijih *CCS* projekata u svijetu prikazane su na ***slici 4-1.***

Slika 4-1. *Smjestišta CCS projekata (*http://sequestration.mit.edu/*)*

Utisnut u ležište ugljikovodika ili duboku stijenu zasićenu slanom slojnom vodom, CO_2 koji je lakši od ležišnog fluida, migrira u više dijelove sloja u koji je utisnut, gdje biva zadržan nepropusnom krovinom (strukturno uzamčivanje, engl. *structural trapping*). Dio CO_2 ipak ostaje zarobljen u pornom prostoru kada je porni prostor u ležišnoj stijeni tako uzak da se CO_2 ne može dalje kretati prema (rezidualno zadržavanje, engl. *residual trapping*). Kao nemočiva faza zaostaje u pornom prostoru zone u koju je utisnut zbog djelovanja površinske napetosti i kapilarnih tlakova. Nakon određenog vremena dolazi do otapanja utisnutog CO_2 u slojnom fluidu (uzamčivanje otapanjem, engl. *dissolution trapping*), čime nastaje fluid veće gustoće u odnosu na neotopljeni CO_2 te dolazi do dodatne vertikalne separacije u ležištu. Kemijskom reakcijom CO_2 s mineralima ležišne stijene i podine nastaju novi stabilni minerali (mineralno uzamčivanje, engl. *mineral trapping*). Zastupljenost pojedinih mehanizama uzamčivanja u vremenu od 10 000 godina nakon prestanka utiskivanja prikazuje ***slika 4-2.*** (IMBUS et al., 2006).



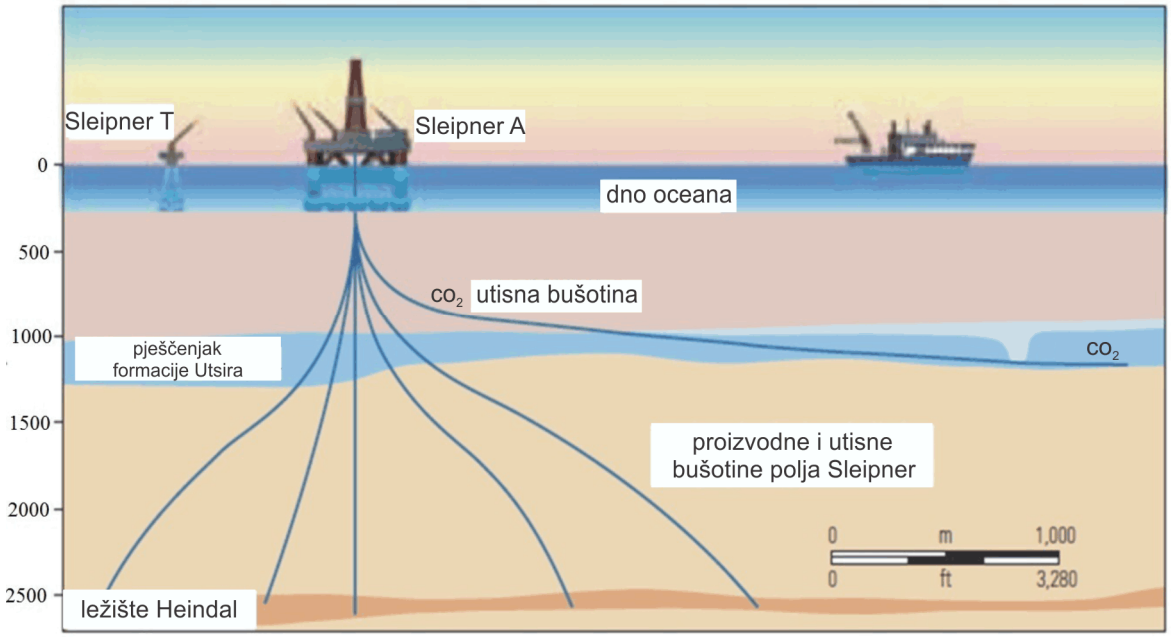
Slika 4-2. *Mehanizmi uzamčivanja CO_2 (IMBUS et al., 2006)*

4.1. Projekt kaptiranja i skladištenja CO_2 u polju *Sleipner* (Norveška)

Tipični projekti kaptiranja i geološkog skladištenja uključuju kaptiranje CO_2 u elektranama na fosilna goriva ili industrijskim postrojenjima, kao npr. čeličanama, cementarama, rafinerijama, zatim transport cjevovodom ili brodom do podzemnog skladišta te utiskivanje u odgovarajuću geološku strukturu. Iako projekti povećanja iscrpka ugljikovodika utiskivanjem CO_2 ne predstavljaju tipične projekte kaptiranja i geološkog skladištenja CO_2, budući da se njima proizvode dodatne količine ugljikovodika kao fosilnog goriva, a dio utisnutoga CO_2 ponovno pridobiva, ovakvim postupkom industrija fosilnih goriva sudjeluje u ublažavanju klimatskih promjena, osiguravajući si povećani iscrpak ugljikovodika i podršku javnosti zbog manjega onečišćenja okoliša te izbjegavanje ili smanjenje plaćanja naknada za emisiju toga plina. Uz povećanje iscrpka nafte i prirodnog plina utiskivanjem CO_2, u novije vrijeme sve je više zastupljeno pridobivanje metana iz ležišta ugljena utiskivanjem CO_2 u sustav mikropora ležišta u kojima je nakupljen metan, najčešće nastao u vrijeme karbonizacije terestričke organske tvari. Ukupni kapacitet skladištenja CO_2 u ležištima ugljena značajno je manji nego u ležištima ugljikovodika ili dubokih ležišnih stijena zasićenih slanom slojnom vodom. Potencijal provođenja projekata pridobivanja metana iz ležišta ugljena imaju zemlje s velikim rezervama ugljena poput Kanade, Australije i Kine (BENNACEUR et al., 2004).

Kao jedan od najvećih i u literaturi najbolje opisanih svjetskih primjera utiskivanja CO_2 u velikim količinama je onaj koji se od 1996. godine provodi u plinskom polju *Sleipner* u norveškom dijelu Sjevernog mora (***slika 4-3.***). Pridobivanjem prirodnog plina iz dubljih ležišta polja (2 500 m) CO_2 dolazi na površinu te se kao nepoželjna komponenta izdvaja iz sastava prirodnog plina. Koncentracija CO_2 u sastavu prirodnog plina smanjuje se s 9 % na 2,5 % kako bi se zadovoljile tržišne specifikacije, tj. kako bi se izbjegle visoke naknade za emisije u okoliš (oko 45 USD/t). Tako se više od 1 Mt CO_2/god. izdvaja aminskim procesom i trajno skladišti na dubinama od 800 do 1 000 m u pješčenjačke slojeve zasićene slanom vodom formacije *Utsira*. Za utiskivanje se koristi jedna koso usmjerena utisna bušotina s velikim kutem otklona. Dinamički tlak na dnu bušotine iznosi oko 105 bar, što je ispod tlaka frakturiranja formacije *Utsira*. Formacija *Utsira* određena je oštrim litološkim granicama. Krovinske stijene, debljine nekoliko stotina metara, sastavljene su od škriljavaca, glina i glacijalnih litificiranih naslaga, a sve one zajedno imaju dobra izolatorska svojstva. Debljina sloja je 200 - 300 m. Ukupni dostupni skladišni obujam procijenjen je na $660 \cdot 10^6$ m³, a smatra se da bi se efektivno moglo pohraniti $600 \cdot 10^9$ t CO_2. Šupljikavost sloja je 27 - 40 %,

propusnost 1 - $8 \cdot 10^{-6}$ μm^2. Aktivnosti utiskivanja planiraju se nastaviti do 2020. godine (BENNACEUR et al., 2004 i CHADWICK et al., 2008).



***Slika 4-3**. Skica struktura i glavnih litostratigrafskih jedinica u polju Sleipner u koje se utiskuje CO_2 ili proizvode ugljikovodici (BENNACEUR et al., 2004)*

Skladištenje CO_2 u sloju zasićenom slanom vodom započelo je 1998. godine kroz projekt *Saline aquifer CO_2 Storage* (skr. *SACS*) financiran iz programa Europske komisije. Multidisciplinarnim pristupom primijenjenim u drugoj fazi projekta (*SACS 2*) omogućio se razvoj najboljih tehnika u istraživanju, praćenju i simulaciji migracije CO_2. Seizmičkim istraživanjima provedenim od strane tvrtke *Schlumberger* utvrdilo se kretanje utisnutog superkritičnog CO_2 uvjetovano položajem tankih slojeva škriljavca unutar skladišnog intervala formacije *Utsira* (BENNACEUR et al., 2004).

Geofizičari su analizirali i modelirali seizmičke efekte širenja tlačnih valova kroz skladišni interval. Vjeruje se da se CO_2 razmješta tako da stvara tanke „slojeve“ CO_2 s visokom koncentracijom toga plina, dok je u ostalom dijelu ležišta CO_2 dispergiran i u znatno manjim koncentracijama. Usporedbom seizmičkih podataka u određenim vremenskim intervalima bilo je moguće odrediti protok uzduž slojeva škriljavaca, što je bilo od iznimnog značaja za razumijevanju količina ukupnog obujma CO_2 koje je moguće utisnuti (BENNACEUR et al., 2004).

Istraživanja, koja je 2007. godine provela tvrtka *Statoil*, pokazala su da veliki pritisak oceana i dobre karakteristike krovinskih izolatorskih slojeva sprječavaju istjecanje CO_2. Također je utvrđeno da brojne napuštene bušotine u blizini, koje predstavljaju potencijalni put za migraciju CO_2, ne utječu na njegovo ponašanje u sloju.

Projektom je istražen i dugoročni mehanizam uzamčivanja CO_2 njegovim vezivanjem u minerale ležišne stijene. CO_2 u reakciji s nekarbonatnim mineralima bogatim kalcijem, željezom i magnezijem formira karbonatni talog. Studije provedene na krhotinama razrušenih stijena pokazale su kako je mineralno uzamčivanje u ovom slučaju prouzročilo smanjenje poroznosti u najstarijem dijelu krovinske stijene (BENNACEUR et al., 2004).

4.2. Kaptiranje i utiskivanje CO_2 u polje *Weyburn* (Kanada)

Većina projekata povećanja iscrpka nafte nije razmatrana sa stajališta trajnog zbrinjavanja CO_2 pa mnogi operatori nisu niti pokušavali utvrditi skladišne kapacitete, niti su prilagodili praćenje, modeliranje i simulaciju na način kako bi se karakteriziralo ponašanje CO_2 u ležištima. Međutim, u nekoliko *EOR* projekata korišten je CO_2 iz antropogenih izvora, s ciljem istovremenoga smanjenja emisija stakleničkih plinova. Tvrtka *Pancanadian Resources, Saskatchevan Industry and Resources* i Međunarodna agencija za energiju (engl. *International Energy Agency,* skr. *IEA*) započele su 1999. godine *CCS* projekte, kojima je CO_2 transportiran cjevovodima dugim 325 km od postrojenja za otplinjavanje ugljena (Sjeverna Dakota) do polja *Weyburn* u Kanadi. Elektrana *The Great Plains Synfules*, kojom upravlja tvrtka *Dakota Gasification*, proizvodi metan iz procesa otplinjavanja ugljena. CO_2 se komprimira na tlak od 152 bar u samom postrojenju, zatim transportira cjevovodom u vlasništvu tvrtke *Dakota Gasification* do polja *Weyburn* pod superkritičnim uvjetima (149 bar) te potom utiskuje u ležište. U sastavu smjese koja se utiskuje je 96 % CO_2, a ostatak predstavljaju tragovi sumporovodika, vodika i ugljikovodika (BENNACEUR et al., 2004 i WHITTAKER et al., 2011).

Polje *Weyburn* otkriveno je 1954. godine. Prostire se na 180 km². Pridobivanje nafte odvija se iz karbonatnoga ležišta *Midale* na prosječnoj dubini od 1419 m (unutar formacije *Charle*). Debljina ležišta je 30 m, a sastoji se od tri zone: (a) *Midale Vuggy*, (b) *Midale Marly*, te (c) *Midale Evaporite*, iznad koje se nalazi izolatorska krovinska stijena (*Lower Watrous*). Budući da su sekundarne metode pridobivanja ugljikovodika utiskivanjem vode započela još 1964. godine, zona *Midale Vuggy* je postala izrazito zasićena vodom. Nadalje, zonu *Midale Marly* karakterizira slaba propusnost te mali koeficijent obuhvata ležišta istiskivanjem, a još uvijek sadrži značajne količine moguće pridobive nafte. Vodoravnim

bušotinama utiskuje se CO_2 za potrebe *EOR* projekta. Geološke (ukupne) rezerve ugljikovodika na polju *Weyburn* procijenjene su na $233 \cdot 10^6$ m³, a primarnim i sekundarnim metodama (do rujna 2000. godine kada se počeo utiskivati CO_2) ukupno je pridobiveno $55 \cdot 10^6$ m³ nafte (BENNACEUR et al., 2004). Praćenje stanja ležišta provodi se na temelju karotažnih mjerenja u više od 1000 bušotina, uključujući približno okomite bušotine za utiskivanje vode, vodoravne proizvodne bušotine, vodoravne bušotine za utiskivanje CO_2 i napuštene bušotine. Jezgrovano je više od 600 bušotina, a podatci o pridobivanju i utiskivanju pružaju potpuni uvid u rad polja. Na temelju geološke studije lokacije za skladištenje CO_2 na polju *Weyburn* Međunarodna agencija za energiju (*IEA*) je zaključila kako su krovinske stijene zadovoljavajućih izolatorskih svojstava i sprječavaju migraciju ležišnih fluida, a da su prirodne i inducirane pukotine cementirane ili da ne zahvaćaju izolatorske stijene (BENNACEUR et al., 2004; MA & MOROZOV, 2010; WHITE, 2009). Seizmičko istraživanje provela je, prije početka utiskivanja, tvrtka *EnCana*. Dodatnim seizmičkim istraživanjima (*Lawrence Berkeley National Laboratory*) te vertikalnim seizmičkim profilom (*Schlumberger*) definirana je dinamika migracije fluida na mnogo većoj razlučivosti od one koju koriste standardne seizmičke metode. Rezultati seizmičkih istraživanja uspoređeni su s opaženom migracijom CO_2 kroz ležište te podatcima o pridobivanju i kretanju označivača (markera). Stoga je u 2003. godini u okomitu bušotinu planiranu za napuštanje postavljena grupa od 8 triaksijalnih geofona. Za istraživanje dugoročnog ponašanja i migracije CO_2 u polju *Weyburn* koristio se programski paket *ECLIPSE 300* kako bi simulirao disperziju i difuziju vode, ugljikovodika i CO_2 tijekom 5 000 godina nakon prestanka *EOR* procesa. Modeliranje procjene rizika upućuje da će samo oko 0,02 % utisnutog CO_2 nakon završetka *EOR*-a migrirati u pliće slojeve, i to tek za 5 000 godina, s tim da CO_2 uopće neće dosegnuti vodonosnike pitke vode, smještene na dubini manjoj od 100 m. Očekuje se kako kumulativno propuštanje kroz postojeće bušotine neće prijeći 0,001 % utisnutih količina (BENNACEUR et al., 2004).

Troškovi utiskivanja CO_2 početkom 2010. godine iznosili su 20 USD/t. Očekuje se da će do kraja projekta ukupno biti uskladišteno više od $22 \cdot 10^6$ tona antropogenog CO_2. Usporedo s time planira se pridobiti dodatnih $20{,}7 \cdot 10^6$ m³ nafte, čime će se produžiti vijek trajanja polja za 25 godina. Procjenjuje se da će oko 50 % pohranjenog CO_2 biti ponovno pridobiveno s naftom te nanovo utisnuto.

4.3. Utiskivanje CO_2 u pješčenjake *Frio* (SAD)

Odabrano smjestište projekta nalazi se u Teksasu, 50 km sjeveroistočno od Houstona, a zona utiskivanja predstavljena je pješčenjacima *Frio* oligocenske starosti, smještenim sjeveroistočno od solne dome. Dubina sloja je 1 539 – 1 548 m, tlak je iznosio 153 bar i temperatura 57 °C. Riječ je o heterogenoj stijeni zasićenoj slanom slojnom vodom kojeg karakterizira poroznost u rasponu od 17 do 37 % te propusnost u rasponu od 0,014 do $3 \cdot 10^{-6}$ μm^2. Škriljavac Anahuac debljine 75 m predstavlja nepropusnu krovinu (BENNACEUR et al., 2004).

U rujnu 2004. godine započeo je projekt modeliranja praćenja od strane tvrtke *National Energy Technology Laboratory*. Ciljevi projekta bili su demonstracija sigurnog skladištenja CO_2, utvrđivanje podzemne distribucija CO_2 primjenom raznih tehnika monitoringa te stjecanje potrebne razine iskustva da se krene s opsežnijim postupkom utiskivanja. Rad glavne institucije projekta, *The Bureau of Economic Geology* (pri Sveučilištu u Teksasu), podupirao je istraživački konzorcij. Tvrtki *Schlumberger* bila je dodijeljena procjena stijena i postupak uzorkovanja, dok je tvrtka *British Petroleum* imala savjetničku ulogu (BENNACEUR et al., 2004).

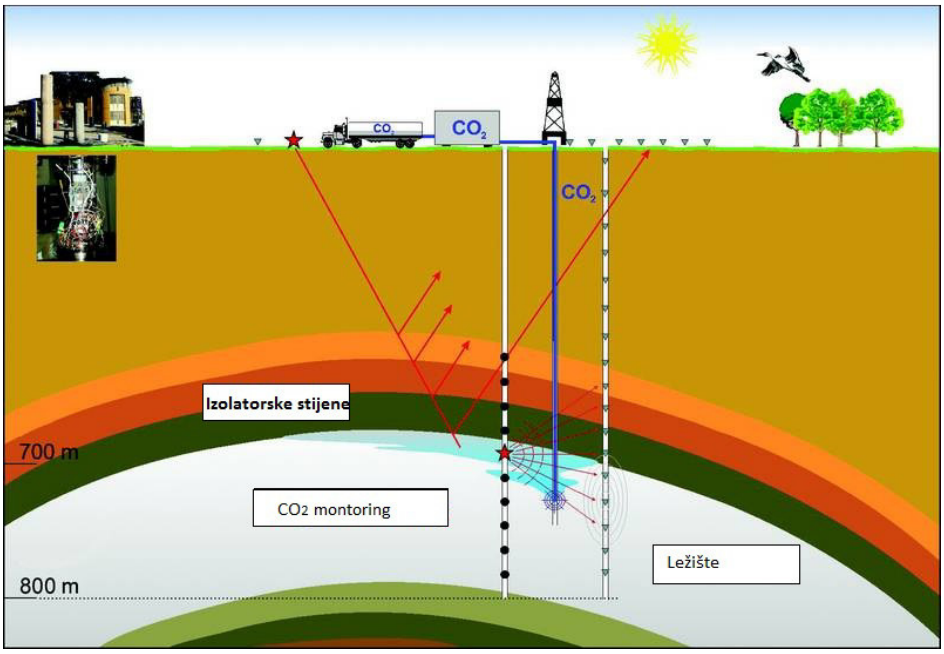
U relativnoj blizini smjestišta projekta nalaze se najveći antropogeni izvori emisija CO_2 u SAD-u (elektrane, rafinerije i kemijska postrojenja) s ukupnim godišnjim emisijama CO_2 od oko $520 \cdot 10^6$ tona, dok je skladišni kapacitet pješčenjaka *Frio* procijenjen na 208 - $358 \cdot 10^9$ tona.

Eksperiment je proveden u prostoru između utisne bušotine (iz 2004. godine) te 30 m udaljene mjerne bušotine (iz 1956. godine), u kojoj je perforiran interval na dubini 1 528 – 1 534 m. Vodom zasićen propusni sloj ispitivan je opažanjem pada tlaka između tih bušotina. Ispitivanje poroznosti i električne otpornosti, mehaničkih svojstava, strukturnog nagiba slojeva te položaja fraktura načinjeno je u novoj bušotini. Tijekom tri tjedna utisnuto je 3 000 t CO_2 iz obližnje rafinerije. Korišteni su i kemijski označivači (markeri) dodani u CO_2, kako bi se istražio prijenos i moguća okomita ili bočna migracija CO_2. Eksperiment se nastavio i u 2006. godini utiskivanjem u dublji dio formacije. Niti ovaj put nije došlo do loma stijena zbog povećanja tlaka, a kao i 2004. godine potvrđena je migracija od utisne do mjerne bušotine (BENNACEUR et al., 2004).

4.4. Utiskivanje CO_2 u propusne slojeve unutar Sjevernonjemačkog bazena (Njemačka)

Prema BAUER et al. (2012) integrirani pristup temeljen na različitim geofizičkim mjerenjima može vrlo uspješno prikazati distribuciju CO_2 u podzemlju. Rezultati njihovog rada imaju vrlo široku primjenu jer se provedeno modeliranje temeljilo na stvarnim mjerenjima iz Sjevernog njemačkog bazena (plinsko polje *Altmark*). Ležište plina litološki se sastoji od siltova i pješčenjaka, a CO_2 se utiskuje unutar bloka *Altensalzwedel*, koji je hidraulički zatvoren i ograničen rasjedima. Relativno veliki broj bušotina (12 bušotina nalazi se unutar bloka, dok 30 bušotina okružuje blok) omogućuje vrlo točno praćenje svih promjena zasićenja ležišta (FÖRSTER, et al., 2010). Pokrovne stijene, masivni sedimenti, uglavnom evaporiti formacije Zechstein, prosječne debljine nekoliko stotina metara, obilježava vrlo slaba propusnost.

U istom bazenu, drugi pilot projekt na antiklinali *Ketzin* dokazao je kako utiskivanje CO_2 može biti siguran i uspješan proces na dubinama do 1 000 m (MARTENS et al. 2012). Pilot projekt se provodi 25 km zapadno od Berlina. Plinskim bušotinama pridobiva se prirodni plin iz ležišta na dubini od 280 m (starosti donje jure). Tri bušotine, produbljene do dubine između 630 i 710 m, probušile su formaciju *Stuttgart* (gornji trijas). U 39 mjeseci, u periodu od lipnja 2008. do rujna 2011.) u trijaska ležišta je uskladišteno oko 53 000 tona CO_2. Shematski prikaz projekta prikazuje ***slika 4-4.***



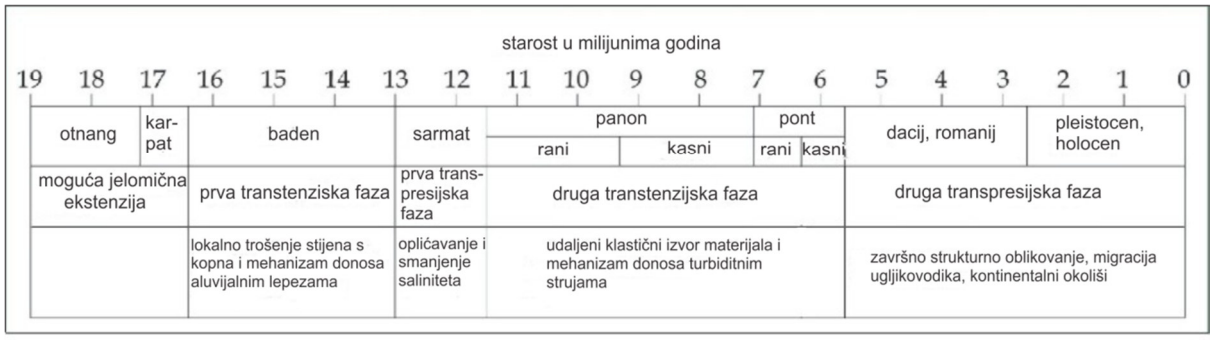
Slika 4-4. *Projekt CO2SINK, Ketzin (http://www.klimaplattform.de/foren/co2-thematik-oxyfuel-ccs.html)*

5. STRATIGRAFSKI I TEKTONSKI RAZVOJ SAVSKE DEPRESIJE TE GEOLOŠKE KARAKTERISTIKE POLJA IVANIĆ

Kako je potvrđeno brojnim objavljenim radovima (MALVIĆ & VELIĆ, 2011; MALVIĆ, 2012; VRBANAC et al., 2010 a), taložni okoliš, mineralni sadržaj, veličina zrna i distribucija pješčenjačkih litofacijesa vrlo je slična unutar cijelog hrvatskog dijela Panonskog bazenskog sustava (skr. HPBS). Savska depresija počela se tektonski oblikovati u ranom miocenu, no glavni pokreti i taložni događaji pripadaju srednjem i kasnom miocenu, a nastavljaju se tijekom pliocena te pleistocena i holocena (MALVIĆ & VELIĆ, 2011). Prema nedavnim istraživanjima, najstarije marinske miocenske naslage pripadaju badenu (ĆORIĆ et al., 2009). One diskordantno naliježu na paleozojsko-mezozojsku podinu, lokalno moguće i na donjomiocenske stijene kopnenih okoliša, a badenski slijed sedimenata započinje konglomeratima i pješčenjacima te se nastavljaj siltitima, laporima i vapnencima. U gornjem miocenu dominira jednolika izmjena pješčenjaka i lapora, a u vrijeme pliocena i kvartara sedimentacija se nastavila zapunjavajući preostali dio savskog, dravskog i drugih ostataka Panonskog jezera (iz panona) laporovitim glinama, laporima te rjeđe pjeskovitim laporima, šljuncima, pijescima i glinama (VELIĆ & MALVIĆ, 2011).

Neogenski i kvartarni sedimenti mogu se podijeliti u tri taložna megaciklusa (VELIĆ et al., 2002; VELIĆ, 2007; VELIĆ & MALVIĆ, 2011). Prvi, najstariji taložni megaciklus sadrži stijene starosti badena i sarmata, a tektonski se odnosi na prvu transtenzijsku i prvu transpresijsku fazu (***slika 5-1; tablica 5-1.***).

Tablica 5-1. *Vrijeme trajanja pojedinih kronostratigrafskih jedinica, razdoblja oblikovanja HPBS-a te dominantni mehanizmi transporta i taloženja materijala (MALVIĆ & VELIĆ, 2011)*



Litostratigrafske jedinice Savske depresije su formacija Prečec, formacija Prkos, formacija Ivanić-Grad, formacija Kloštar Ivanić, formacija Široko Polje te formacija Lonja.

Formacija Prečec kronološki približno odgovara razdoblju badena i sarmata (***slika 5-1.***). Baden je razdoblje starosti od 16,4 do 13,0 mil. godina u kojem jača transtenzijska tektonika (HAQ & EYSINGA, 1998, ***tablica 5-1.***). Dominantna je marinska sedimentacija. Mehanizmi kojima je taložen materijal u tadašnjem plitkom moru bile su aluvijalne lepezne delte, a izvor materijala lokalni (MALVIĆ, 2012). Većina klastita dospjela je u lepeze trošenjem okolnih terena izgrađenih od paleozojskih i mezozojskih stijena. Taloženje kalcitnih lapora i glinovitih vapnenaca vezano je uz kraj badena, kada okoliš taloženja postaje mirniji, prvenstveno zbog slabljenja transtenzijskih pokreta te prekida veza *Paratethysa* s drugim marinskim prostorima. U sarmatu, razdoblju starosti od 13 do 11,5 mil. godina, taložili su se glinoviti lapori i pješčenjaci (***tablica 5-1***.; VRBANAC, 1996; RÖGL, 1996 i 1998; HAQ & EYSINGA, 1998). Početak ovog razdoblja vrlo je teško odijeliti od vršnog dijela badenskih naslaga, jer je litološki sastav gotovo jednak.

Formacija Prkos približno odgovara starosti ranog panona (od 11,5 do 9,3 mil. godina), a predstavljena je ritmičnim izmjenama glinovitog vapnenca, siltnog lapora, lapora i pješčenjaka (***slika 5-1.***; ***tablica 5-1.;*** HAQ & EYSINGA, 1998).

Formacija Ivanić-Grad približno odgovara starosti kasnog panona (od 9,3 do 7,1 mil. godina) (***slika 5-1.***; ***tablica 5-1.;*** HAQ & EYSINGA, 1998). Litološki je predstavljena laporima, siltitima i pješčenjacima. Sedimentacija u vrijeme panona odvija se mehanizmima turbiditnih struja u boćatim sredinama. Istočne Alpe predstavljale su glavni izvor sedimenata, od kuda je materijal višestrukim pretaložavanjem donesen do mjesta taloženja u Savskoj depresiji (MALVIĆ, 2012).

Formacija Kloštar Ivanić približno odgovara starosti ranog ponta (od 7,1 do 6,3 mil. godina) (***slika 5-1.***; ***tablica 5-1.***; HAQ & EYSINGA, 1998). Predstavljena je izmjenom pješčenjaka i lapora. Mehanizmi turbiditnih struja također su dominantni u ovom razdoblju. Izvor pješčenjaka i dalje je bio regionalan, tj. Istočne Alpe. U mirnim razdobljima, kada turbiditne struje nisu bile aktivne, taložili su se lapori.

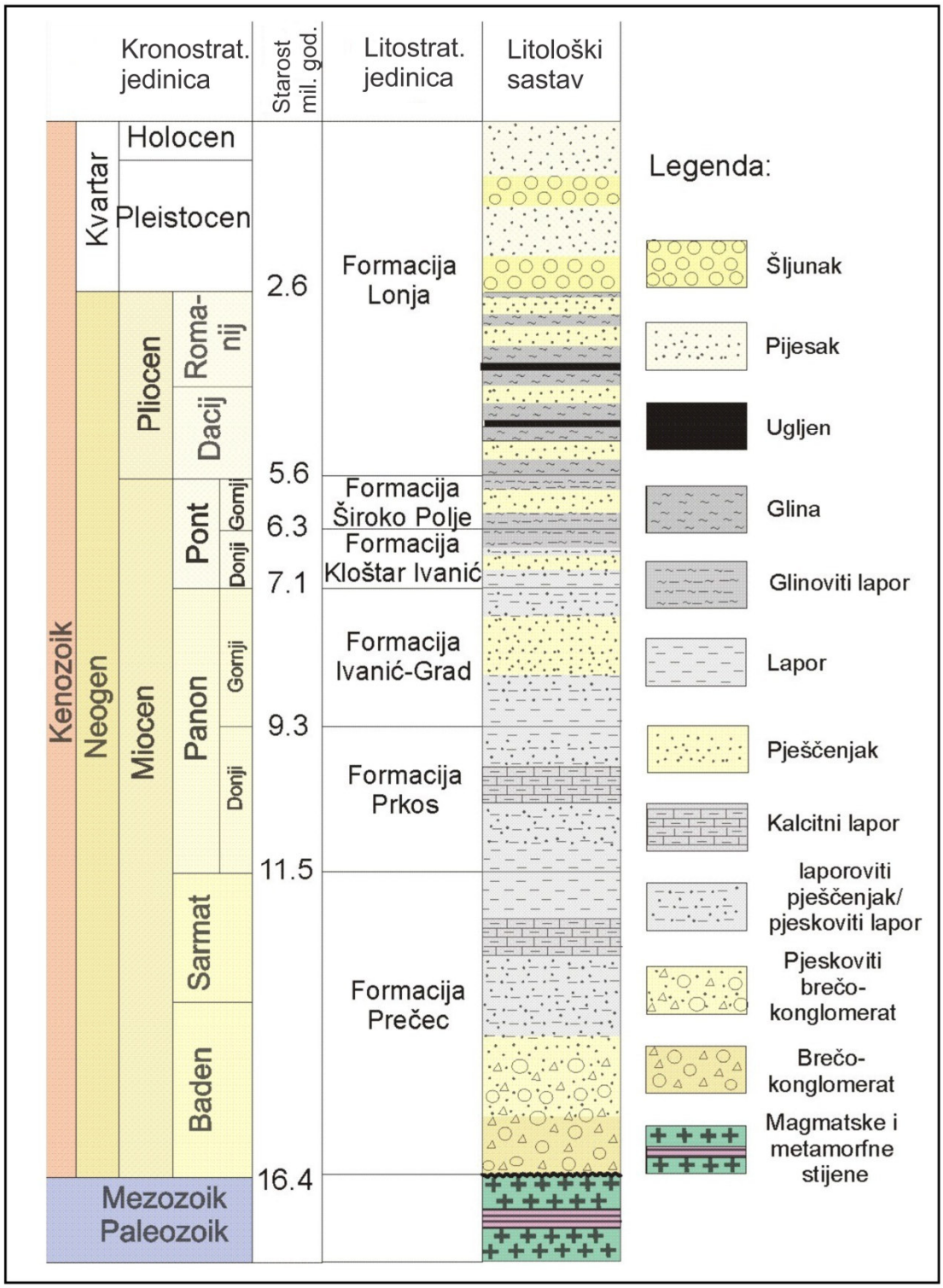
Formacija Široko Polje geokronološki približno odgovara kasnom pontu, starosti od 6,3 do 5,6 mil. godina (***slika 5-1.***; ***tablica 5-1.***; HAQ & EYSINGA, 1998;). Prema litološkom sastavu su pješčenjaci i lapori sa svim prijelaznim litofacijesima (VELIĆ et al., 2002; VELIĆ & MALVIĆ, 2011). Naslage starosti donjeg panona do gornjeg ponta pripadaju drugoj transtenzijskoj fazi (***tablica 5-1.***). To su sve ujedno i sedimenti drugog taložnog megaciklusa (***slika 5-1.***).

Formacija Lonja geokronološki približno odgovara pliocenu, pleistocenu i holocenu, starosti od 5,6 do 0,0 mil. godina (***slika 5-1.***; ***tablica 5-1.***HAQ & EYSINGA, 1998).

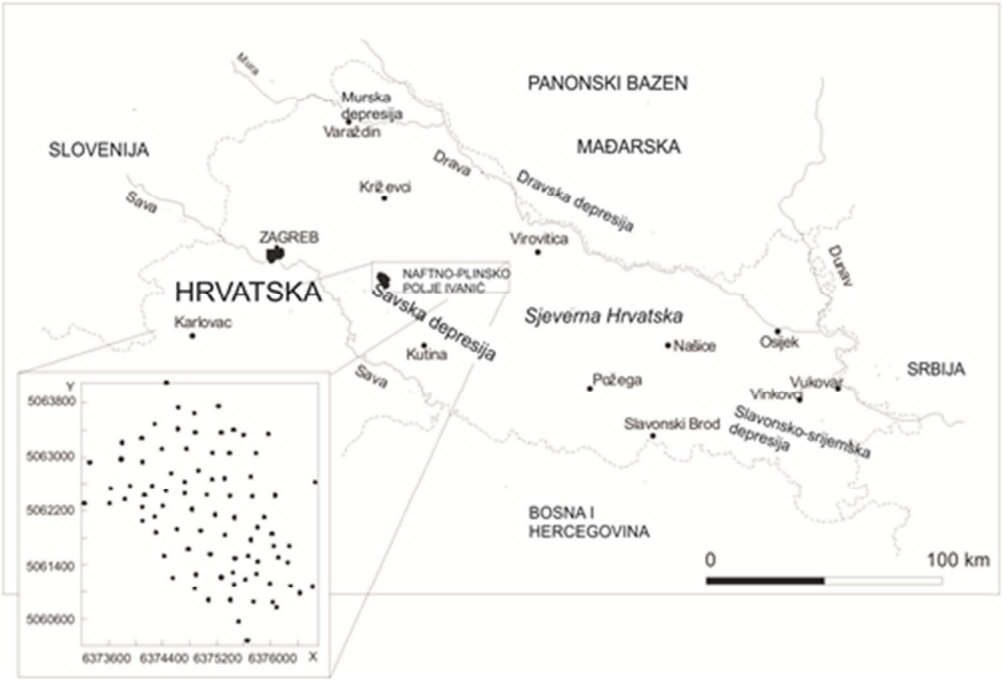
Sedimentacija se nastavila zapunjavajući preostali dio Savske depresije laporovitim glinama, laporima te rjeđe pjeskovitim laporima, šljuncima, pijescima i glinama (VELIĆ & MALVIĆ, 2011). To su stijene trećeg taložnog megaciklusa, kada dolazi do završnog strukturnog oblikovanja (VELIĆ & MALVIĆ, 2011; CVETKOVIĆ, 2013). Pripadaju drugoj transpresijskoj fazi (***tablica 5-1.***).

Polje Ivanić je smješteno u sjeverozapadnom dijelu Savske depresije, oko 35 km udaljeno od Zagreba (***slika 5-2.,*** VRBOŠIĆ et al., 2003). Izgrađeno je od neogenskih i kvartarnih naslaga tipičnih za Savsku depresiju, kakve su opisane u VELIĆ et al. (2002) i VELIĆ (2007).

Litološki, naslage badena i sarmata izgrađene su od breča, konglomerata, konglomeratičnih i zalaporenih pješčenjaka, kalcitnih i pjeskovitih lapora te njihovih prijelaznih litotipova. Naslage donjeg panona karakteriziraju kalcitni i pjeskoviti lapori i laporoviti vapnenci. Naslage gornjeg panona sastoje se od lapora i pješčenjaka koji su u stalnoj izmjeni i povezani međusobnim prijelaznim litofacijesima. Naslage donjeg ponta se odnose na slabo do srednje vezane pješčenjake te pjeskovite i glinovite lapore, međusobno u stalnoj izmjeni. Naslage starosti gornjeg ponta se sastoje od glinovito-laporovitih sedimenata i pješčenjaka male vertikalne i horizontalne rasprostranjenosti. Pliocenske naslage su heterogene i izgrađene od slabo vezanih sitnozrnatih pješčenjaka i mekanih glina te rijetkih slojeva ugljena. Cijelo područje polja Ivanić prekriveno je isključivo kvartarnim sedimentima prosječne debljine 30 m. Riječ je o aluvijalnim nanosima, pijescima i šljuncima različite granulacije.



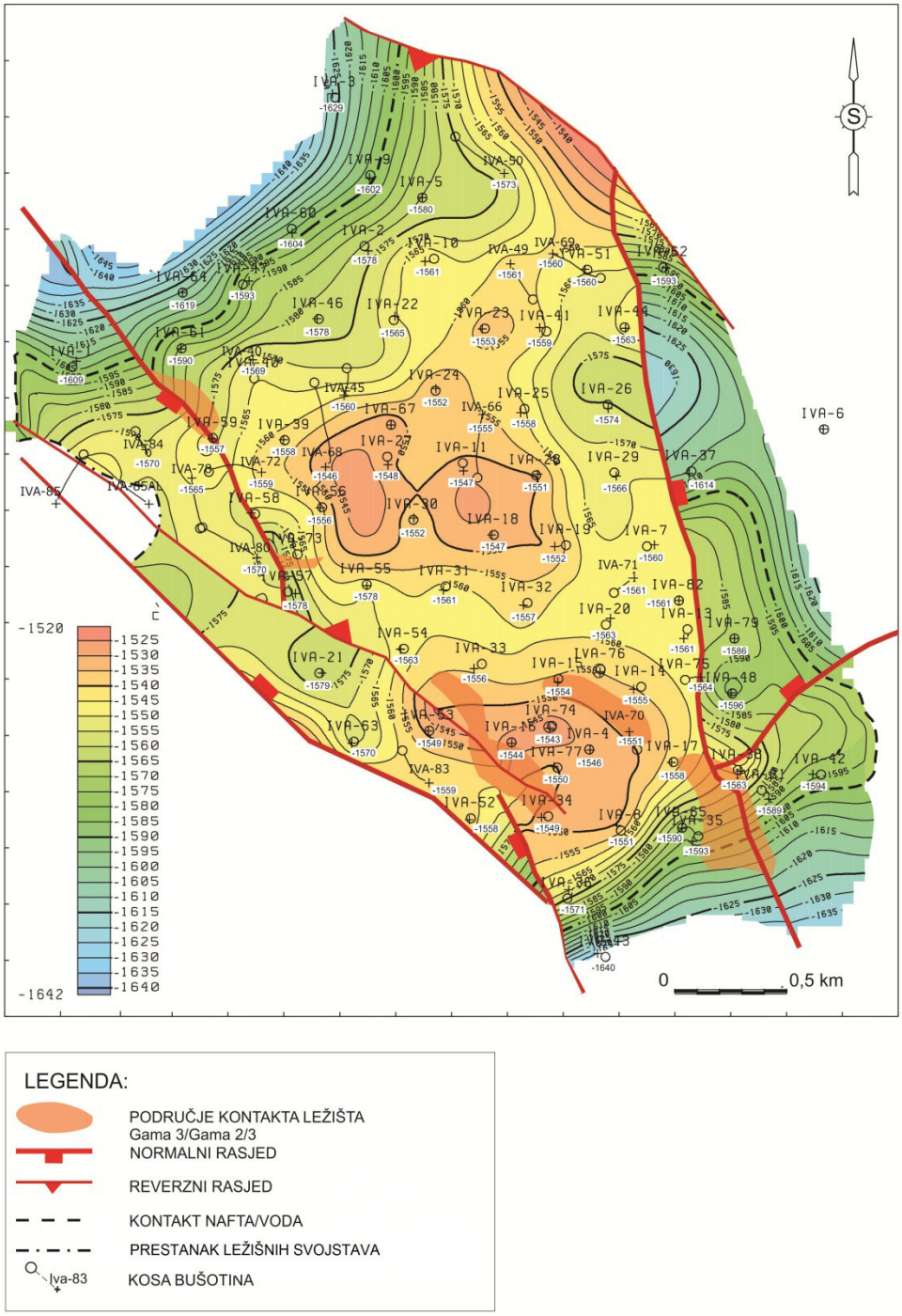
Slika 5-1. *Litostratigrafske i kronostratigrafske jedinice Savske depresije*



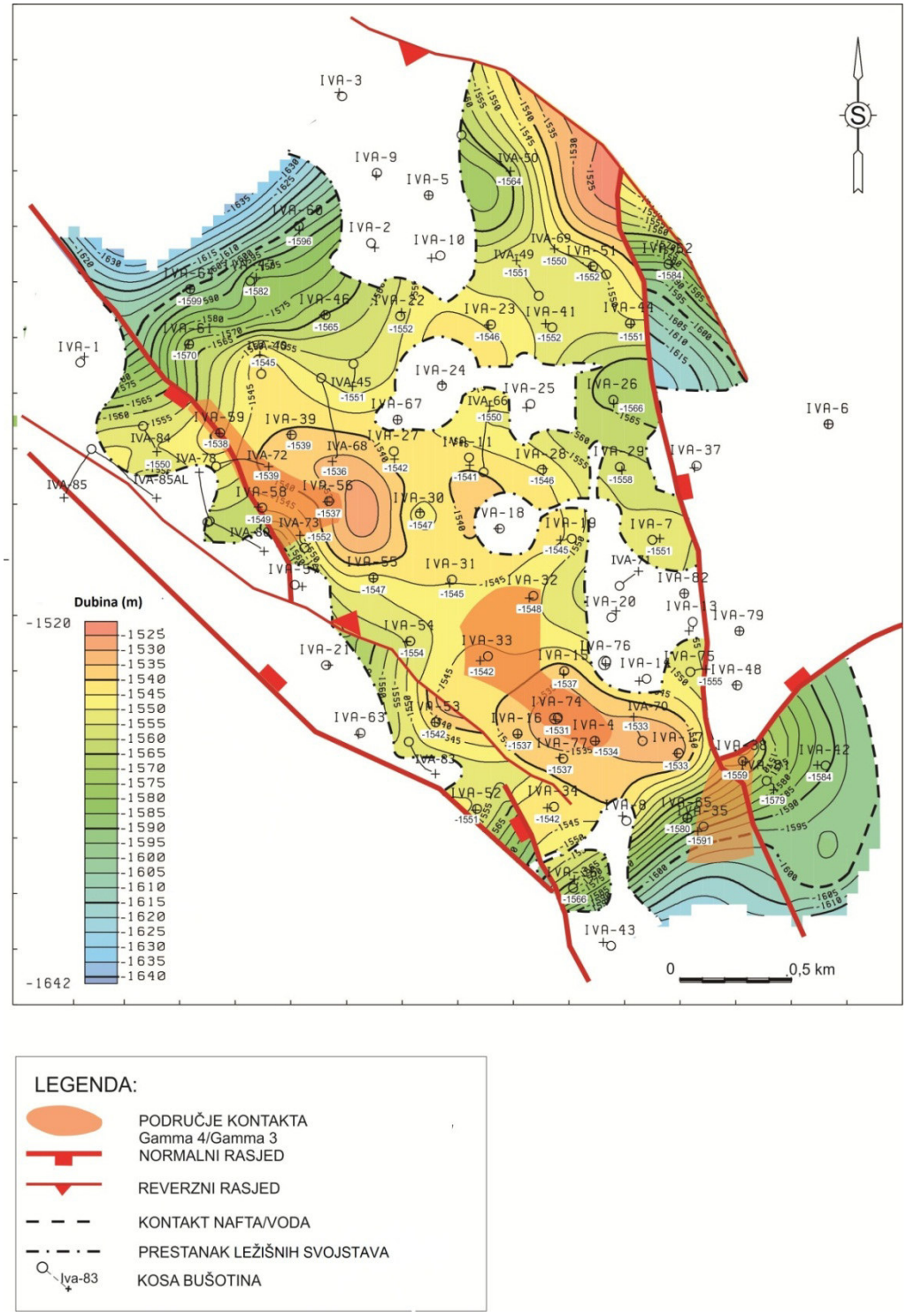
Slika 5-2. *Smještajna karta naftno-plinskog polja Ivanić (MALVIĆ, 2008b)*

Polje Ivanić predstavlja asimetričnu brahiantiklinalu čija nešto duža os ima pružanje sjeverozapad-jugoistok s blago naglašenim tjemenom na južnom dijelu strukture (***slike 5-3.*** i ***5-4***.). Slojevi na krilima antiklinale blago tonu, osim na južnom krilu, gdje relativno strmo tonu u dublji dio Savske depresije. Na istočnom krilu brahiantiklinale dominira normalan rasjed čiji skok iznosi 30-ak m, pravca pružanja sjeveroistok-jugoistok. Na sjeveroistočnom dijelu polje je ograničeno reverznim rasjedom. Zapadnom granicom polja proteže se rasjedni sustav (uglavnom normalni rasjedi) pravca pružanja sjeverozapad-jugoistok, nastalih u 2. transtenzijskoj fazi.

Najznačajnija naftna ležišta gornjopanonske su starosti. Litološki, ležišne stijene su srednjozrnati do sitnozrnati kvarcno-tinjčasti pješčenjaci, a neformalno se nazivaju „Gama serijom“. Ležišta su međusobno odijeljena slojevima lapora koji nisu uvijek kontinuirani pa na nekim dijelovima dolazi do spajanja dvaju pješčanih tijela. Riječ je o osam pješčenjačkih ležišta: Gama 5, Gama 4, Gama 3, Gama 2/1, Gama 2/2, Gama 2/3, Gama 2/3, Gama 2/4, Gama 2/5. Cijela „serija“ se sastoji od dvije hidrodinamičke cjeline između kojih se nalazi kontinuirani sloj lapora. Prvu hidrodinamičku cjelinu čini interval Gama 5, s kontaktom plin-nafta (plinska kapa) na dubini apsolutnoj dubini -1 530 m, te s kontaktom nafta-voda utvrđenim na apsolutnoj dubini -1 585 m. Drugu hidrodinamičku cjelinu čine intervali Gama 4 - Gama 2/4 (ukupno šest produktivnih intervala) s jedinstvenim kontaktom nafta-voda na apsolutnoj dubini -1 600 m.



Slika 5-3. *Strukturna karta po krovini ležišta Gama 3 (*INA-Industrija nafte d.d., 2011*)*



Slika 5-4. *Strukturna karta po krovini ležišta Gama 4(* INA-Industrija nafte d.d., 2011*)*

6. GEOSTATISTIČKE OSNOVE PRIMJENJENIH TEHNIKA KARTIRANJA U GORNJOPANONSKIM LEŽIŠTIMA POLJA IVANIĆ

Geostatistika se danas široko koristi za različite determinističke i stohastičke metode procjena. Velike tvrtke za istraživanje i eksploataciju ugljikovodika, kao i većina uglednih sveučilišta koja imaju katedre za naftu i plin koriste geostatistiku kao standardni alat za karakterizaciju ležišta ugljikovodika, odnosno za procjenu i prostorni prikaz različitih geoloških varijabli u podzemlju. Tako je danas i na Sveučilištu u Zagrebu (MALVIĆ, 2008a).

Jedna od najčešćih determinističkih interpolacijskih metoda je krigiranje, koja se još imenuje u hrvatskom jeziku i kao „kriging“, izraz preuzet izravno iz engleske inačice. Metodom krigiranja određuje se veza između mjerenih podataka i točke u kojoj se računa procjena, a na temelju izračuna težinskih koeficijenata putem matrica krigiranja.

Dok determinizam daje samo jedno rješenje, primjenom stohastike dobiva se više različitih, jednako vjerojatnih realizacija. U nastavku poglavlja bit će detaljnije opisane u disertaciji primijenjene determinističke i stohastičke metode, tj. obično i indikatorsko krigiranje te sekvencijeske Gaussove simulacije. Kartiranju odabranim tehnikama prethodi variogramska analiza podataka, koja služi kao ulazni izvor vrijednosti „dosega“, „praga“ i „odstupanja“, važnih u kartiranju krigiranjem. O variogramima, krigiranju i geostatistici općenito, više se može pročitati u ISAAKS & SRIVASTAVA, 1989; MALVIĆ, 2005, MALVIĆ, 2008a; MATHERON, 1962, 1963 i 196, NOVAK ZELENIKA, 2013 te drugim knjigama i radovima.

6.1. Matematičke osnove krigiranja

Metoda krigiranja se temelji na određivanju prostorne zavisnosti, odnosno izračunu variograma.Variogramskom analizom u obzir se mogu uzeti i smjerovi promatranja (usmjereni variogrami), nakupljanje podataka (klasteri) te ponekad i lokalna varijanca koju čini samo dio podataka unutar elipsoida pretraživanja. Kao završni rezultat izračunava se varijanca krigiranja, a na osnovu minimalne razlike između očekivanih i procijenjenih vrijednosti. U tom slučaju, kada se takva varijanca može smatrati minimalno mogućom, procjena krigiranja je nepristrana pa se u engleskom jeziku ona opisuje i akronimom *BLUE*, (engl. *Best Linear Unbiased Estimation*). U hrvatskom jeziku takav opis metode se prevodi kao „najbolji linearni nepristrani procjenitelj“.

Procjena metodom običnog krigiranja provodi se prema sljedećoj jednadžbi:

$$z_\kappa = \sum_{i=1}^{n} \lambda_i \cdot z_i \tag{6.1}$$

gdje je:

z_k *procijenjena vrijednost na odabranom smjestištu „k“,*

λ_i *težinski koeficijent na smjestištu “i”,*

z_i *stvarna, mjerena vrijednost na smjestištu “i”.*

Procjena metodom krigiranja svakom podatku dodaje težinski koeficijent (λ). Veći iznos „λ“ u najvećem broju slučajeva ukazuje kako je mjerena točka bliže točki procjene. Suma svih „λ“ iznosi jedan, osim kod tzv. jednostavnog krigiranja (koja se stoga ne smatra „nepristranom“ tehnikom krigiranja). Postoji niz tehnika krigiranja, svaka obilježena manjom izmjenom osnovnih matričnih jednadžbi jednostavnog krigiranja. Primjenjuju se još i obično krigiranje, indikatorsko krigiranje, krigiranje s vanjskim driftom i dr. (MALVIĆ, 2008a). Kao primjer, ovdje su izdvojene matrične jednadžbe običnog krigiranja koje glase:

$$\begin{bmatrix} \gamma(z_1 - z_1) & \gamma(z_1 - z_2) & \dots & \gamma(z_1 - z_n) & 1 \\ \gamma(z_2 - z_1) & \gamma(z_2 - z_2) & \dots & \gamma(z_2 - z_n) & 1 \\ & & & & \\ \gamma(z_n - z_1) & \gamma(z_n - z_2) & \dots & \gamma(z_n - z_n) & 1 \\ 1 & 1 & \dots & 1 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \lambda_1 \\ \lambda_2 \\ \\ \lambda_n \\ \mu \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \gamma(x_1 - x) \\ \gamma(x_2 - x) \\ \\ \gamma(x_n - x) \\ 1 \end{bmatrix} \tag{6.2}$$

gdje je:

γ *semivariogram,*

z_i *stvarna, mjerena vrijednost na smjestištu „i“,*

λ_i *težinski koeficijent na smjestištu “i”,*

x_i *točka u kojoj je očitana vrijednost,*

μ *Lagrangeov koeficijent uveden zbog minimizacije varijance krigiranja.*

Uz tehniku običnog krigiranja, u ovoj disertaciji, a i inače, često se rabi i kartiranje tehnikom indikatorskog krigiranja. Njegova namjena je specifična, najčešće odražena u prikazu izmjena dvaju litofacijesa u podzemlju, od kojih je jedan ležišni. Tom tehnikom kartiraju se dvije kategoričke ili indikatorske varijable, prikazane vrijednostima 0 i 1. Uobičajeno je da se na taj način prikazuju dva različita litotipa, odnosno litofacijesa, često

upotrebom graničnih vrijednosti poroznosti, koja se bira kao geološka varijabla kojom se mogu razlikovati klastični litofacijesi (NOVAK ZELENIKA et al., 2010). Ulazne vrijednosti transformiraju se u indikatorske upotrebom graničnih vrijednosti varijable koje određuju postojanje ili odsutnost pojedinog litofacijesa. Naime, ako se pojedinačni litofacijes odredi vrijednošću indikatorske varijable 1 i 0, može se prema izrazu ***6.3*** odrediti indikatorska varijabla kao:

$$I(x) = \begin{cases} 1 & \text{ako } z(x) \leq v \\ 0 & \text{ako } z(x) > v \end{cases} \tag{6.3}$$

gdje je:

I(x) *indikatorska varijabla,*

z(x) *mjerena vrijednost,*

v *granična vrijednost.*

Nadaje, na neki skup podataka moguće je primijeniti i više graničnih vrijednosti pa u slučaju za „l“ graničnih vrijednosti jednadžba za određivanje indikatorske varijable glasi:

$$I(x, v_l) = \begin{cases} 1 & \text{ako } z(x) \leq v_k \\ 0 & \text{ako } z(x) > v_k \end{cases} \tag{6.4}$$

gdje je:

$I(x, v_k)$ *indikatorska varijabla na smjestištu „x“ za graničnu vrijednost „k“,*

z(x) *vrijednost odabrane geološke varijable na smjestištu „x“,*

v_k *„k-ta“ granična vrijednost.*

Izračun indikatorskog krigiranja zahtjeva izradbu variograma za svaku graničnu vrijednost. Preporučeni broj graničnih vrijednosti je između 5 i 11, jer se time opisuje dovoljno dobro svojstva prijelaza dviju kategoričkih varijabli na dovoljno velikom intervalu mogućih vrijednosti. Naravno, za takav broj razreda potreban je dovoljan broj mjerenja da se oni odrede, uz mogućnost izračuna variograma, a taj broj iznosi minimalno 15 podataka (NOVAK ZELENIKA et al., 2010). Indikatorske karte kao rezultat daju kontinuiranu procjenu duž intervala [0,1], odnosno daju vjerojatnosti događaja $\{z(x) < v_k\}$.

6.2. Teorijske osnove geostatističkih simulacija

Kao što je već spomenuto u uvodnom dijelu poglavlja, za razliku od determinizma, koji daje samo jedno rješenje, primjena stohastike rezultira s više različitih, jednako vjerojatnih realizacija. Za razliku od uvjetnih simulacija, kod bezuvjetnih simulacija postojeća mjerenja ne zadržavaju konstantne vrijednosti. Bezuvjetne simulacije se temelje na pretpostavci da mjerena vrijednost ovisi o točnom smjestištu mjerenja. U slučaju kada bi to smjestište bilo tek neznatno, ali mjerljivo pomaknuto, a ostalo unutar iste simulacijske ćelije, rezultat mjerenja bi vjerojatno bio nešto drugačiji. Zbog toga se računa varijanca niza mjerenja u takvoj ćeliji i odabrana vrijednost je slučajno uzorkovana iz intervala svih mogućih vrijednosti, tj. ne odgovara fizički uzorkovanoj vrijednosti.

Uvjetnim stohastičkim simulacijama pripadaju sekvencijske Gaussove simulacije. Osnovni uvjet ovih simulacija je normalna razdioba ulaznih podataka. U suprotnom podatci se moraju transformirati. Prvi korak je izradba variograma, koji opet služi kao ulazni izvor vrijednosti „dosega“, „praga“ i „odstupanja“, važnih u kartiranju krigiranjem. Ta karta naziva se „nultim rješenjem“ (engl. *zero realization*). Budući da su Gaussove simulacije uvjetne, mjereni podatci, nazvani još i „čvrstim podacima“ (engl. *hard data*) zadržavaju svoju vrijednost te je šire na cijelu ćeliju kojoj pripadaju. Vrijednost ostalih se procjenjuje odabranim algoritmom, no svi oni sadrže neke zajedničke elemente nazvane „slučajnostima algoritma“ koji su uvedeni kao bi se osigurala nepristranost procjene. Tako se prva točka čija se vrijednost procjenjuje, odnosno ćelija, odabire slučajno, što označava prvo uvođenje slučajnosti, odnosno stohastike. Procijenjenoj vrijednosti ćelije dodaje se interval od +/-3σ (varijance). Zatim se slučajnim odabirom bilo koje vrijednosti iz tog intervala (drugo uvođenje stohastike) dobiva simulirana vrijednost točke, odnosno ćelije. Postupak se ponavlja za sve točke u kojima nije bilo mjerenih podataka te se na taj način izračunava jedna realizacija. U praksi se najčešće upotrebljava broj od 100 realizacija. Budući da je teško prikazati svih 100 simulacija, najčešće se prikazuju realizacije P5, P25, P50, P75 i P95 (MALVIĆ, 2008a). Broj iza P predstavlja postotak rješenja s manjom vrijednosti kartirane varijable. Npr. P5 označava realizaciju od koje 5 % svih realizacija sadrži manju vrijednost kartirane varijable od te realizacije, a istom analogijom P95 znači da 95 % rješenja ima manju vrijednost kartirane varijable.

Prednost sekvencijskih Gaussovih simulacija je mogućnost procjene vrijednosti u svim točkama mreže nizom realizacija. Glavni cilj sekvencijskih Gaussovih simulacija je dobivanje histograma (odnosno razdiobe) simulirane varijable te odabir nekoliko jednako vjerojatnih rješenja. U slučaju manjega broja ulaznih podataka (15 - 25 točaka) takve

simulacije su jedinstveni alat za zaključivanje o razdiobi analizirane geološke varijable, a koja ima ujedno i obilježja regionalizirane.

6.3. Kartiranje gornjopanonskih pješčenjačkih ležišta polja Ivanić

Obično krigiranje kao interpolacijska tehnika uporabljeno je s ciljem izradbe karata porozosti, debljine i dubine ležišta Gama 3 i Gama 4. Petrofizikalna svojstva ležišnih stijena naftno-plinskog polja Ivanić određena su kvantitativnim analizama karotažnih dijagrama i laboratorijskim ispitivanjima uzoraka jezgara. Nakon korekcije napravljena je korelacija dubine dobivene elektrokarotažnim dijagramima i one dobivene jezgrama. One su uglavnom bile do 5 m. Vrijednosti propusnosti dobivene su tehnikom mjerenja pri neustaljenim uvjetima pri konstantnom omjeru nafta/voda i primjenom konstantnog diferencijalnog tlaka. U ***tablicama 6-1.*** i ***6-2.*** prikazane su vrijednosti varijabli dubine, debljine, poroznosti i propusnosti koje su korištene pri izradbi karata tehnikama običnog krigiranja, indikatorskog krigiranja i sekvencijskih Gaussovih simulacija.

Ulazni podatci bili su priređeni u *ASCII* obliku, a korišteni su za izradbu variograma u računalnom programu *Variowin*. Karte običnog krigiranja, poroznosti, debljine i dubine ležišta Gama 3 i Gama 4 izrađene su u licenciranom inačicom programa Surfer 8.0 (***slike 6-2. a, b, c*** i ***6-3. a, b, c***). Karte indikatorskim krigiranjem te simulacije su načinjene licenciranom inačicom programa *WinGslib*.

Vrijednosti ležišnih (geoloških) varijabli kojima su opisana ležišta Gama 3 i Gama 4 prikazane su u ***tablicama 6-1.*** i ***6-2.***

Tablica 6-1. *Vrijednosti varijabli dubine, debljine, poroznosti i propusnosti ležišta Gama 3 naftno-plinskog polja Ivanić (*INA-Industrija nafte d.d., 2011*)*

Bušotina	Apsolutna dubina krovine ležišta (m)	Apsolutna dubina podine ležišta (m)	Ukupna debljina (m)	Srednja poroznost (%)	Srednja vodoravna propusnost (10^{-3} µm^{2})	Srednja okomita propusnost (10^{-3} µm^{2})
Iva-3	-1 628,75	-1 649,96	21,21	21,03	LIKVIDIRANA	
Iva-5	-1 578,39	-1 592,71	14,32	18,68	56,22	33,70
Iva-22	-1 565,48	-1 580,82	15,34	22,65	76,40	45,84
Iva-40	-1 570,23	-1 578,23	8,00	18,23	39,90	23,96
Iva-21	-1 579,33	-1 587,71	8,38	20,20	LIKVIDIRANA	
Iva-63	-1 569,91	-1 583,18	13,27	14,32	41,40	24,86

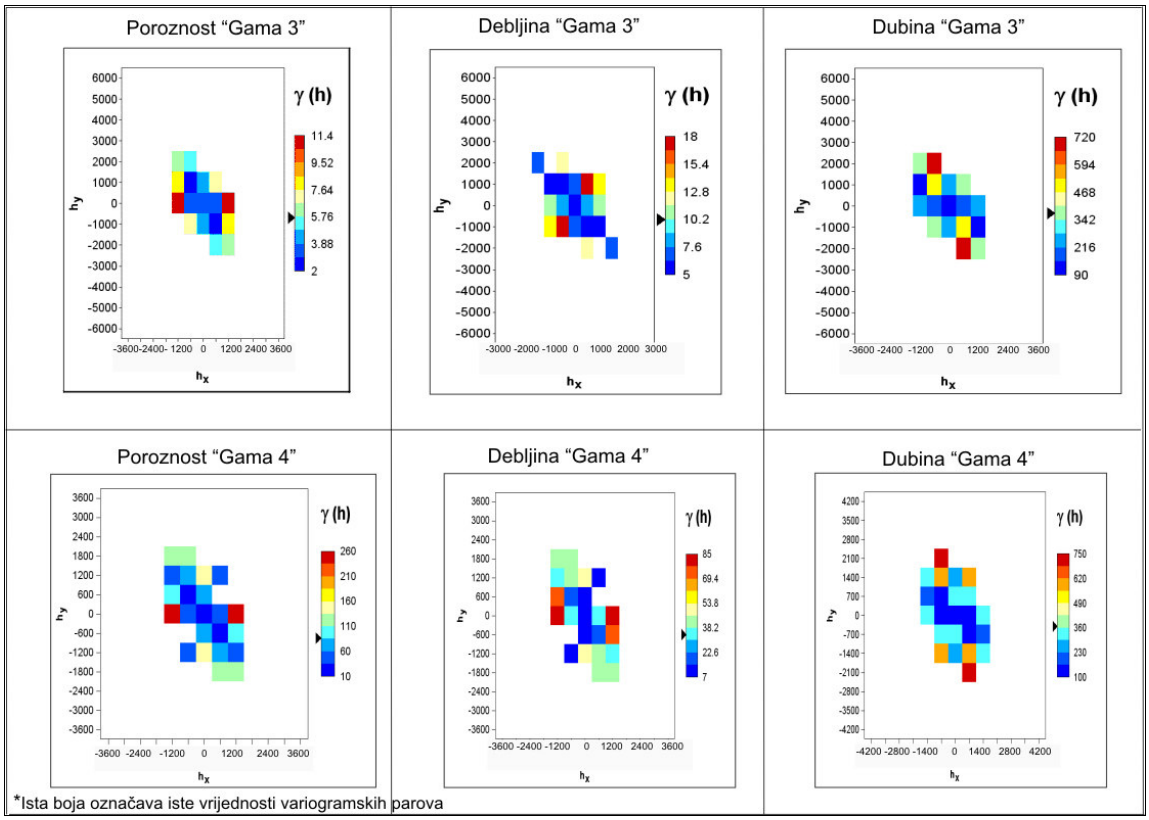
Iva-18	-1 547,33	-1 561,33	14,00	21,32	52,40	31,40
Iva-24	-1 551,71	-1 566,47	14,76	18,93	48,09	28,86
Iva-29	-1 565,62	-1 579,61	13,99	22,03	70,68	42,40
Iva-15	-1 553,79	-1 565,1	11,31	17,27	60,14	36,08
Iva-36	-1 571,41	-1 586,92	15,51	24,21	81,01	48,60
Iva-4	-1 545,81	-1 555,4	9,59	23,13	62,50	37,53
Iva-11	-1 546,59	-1 559,95	13,36	20,95	49,74	29,84
Iva-38	-1 563,36	-1 576,61	13,25	22,08	67,20	40,32
Iva-25	-1 558,45	-1 575,43	16,98	19,80	60,93	36,60
Iva-17	-1 557,57	-1 573,26	15,69	21,12	58,11	34,87

Tablica 6-2. *Vrijednosti varijabli dubine, debljine i poroznosti ležišta Gama 4 naftno-plinskog polja Ivanić (INA-Industrija nafte d.d., 2011)*

Bušotina	Apsolutna dubina krovine ležišta (m)	Apsolutna dubina podine ležišta (m)	Ukupna debljina (m)	Srednja poroznost (%)	Srednja vodoravna propusnost (10^{-3} µm$^{2)}$	Srednja okomita propusnost (10^{-3} µm^{2})
Iva-3	-1 613,81	-1 624,89	11,08	1,897	LIKVIDIRANA	
Iva-5	-1 566,54	-1 575,10	8,56	0,81	1,39	0,83
Iva-22	-1 552,13	-1 561,60	9,47	5,1	4,07	2,44
Iva-40	-1 546,51	-1 567,25	20,74	19,78	32,85	19,71
Iva-21	-1 571,57	-1 574,57	3	0	LIKVIDIRANA	
Iva-63	-1 562,79	-1 565,79	3	0	0,91	0,54
Iva-18	-1 541,48	-1 543,61	2,13	0	1,39	0,84
Iva-24	-1 544,12	-1 547,23	3,11	0	1,2	0,72
Iva-29	-1 557,62	-1 564,62	7	8,62	10,39	6,23
Iva-15	-1 538,45	-1 551,67	13,22	23,76	77,38	46,43
Iva-36	-1 566,30	-1 568,91	2,61	1,99	2,54	1,53
Iva-4	-1 534,34	-1 545,68	11,34	23,13	34,36	20,62
Iva-11	-1 540,93	-1 543,26	2,33	12,07	15,83	9,5
Iva-38	-1 558,96	-1 563,36	4,4	19,09	29,4	17,64
Iva-25	-1 550,82	-1 554,28	3,46	0	1,63	0,98
Iva-17	-1 532,98	-1 552,27	19,29	21,27	36,37	21,82

6.3.1. Izradba variograma varijabli ležišta Gama 3 i Gama 4

Variowin (opisan u PANNATIER, 1996) se sastoji od tri modula koje je potrebno zasebno pokrenuti. Rezultati jednog programa predstavljaju ulazne podatke za drugi program. *Prevar2D* je potprogram za učitavanje baze podataka i određivanje svih mogućih parova podataka na različitim udaljenostima. Koristi ulazne podatke i pretvara ih u „pcf“ zapis. *Vario2D* je modul koji se koristi za izradbu karata variogramskih površina iz koje se određuje glavna i sporedna os te za izradbu variograma. Glavnu os daje najveći broj parova s velikim vrijednostima, što govori o velikoj prostornoj zavisnosti, za razliku od parova s najmanjim vrijednostima, gdje je i najmanja prostorna zavisnost (sporedna os), što je prikazano na ***slici 6.1***. Također u tom modulu se izračunava eksperimentalni variogram, bilo usmjereni ili neusmjereni. Treći program, *Model*, služi za aproksimaciju variograma teorijskim modelom, odnosno izbor optimalnog variogramskog modela.

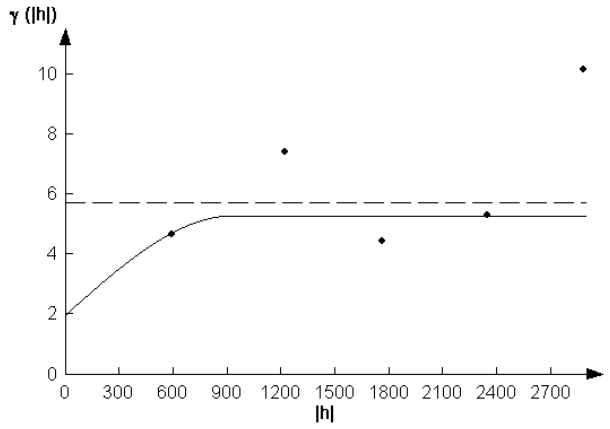
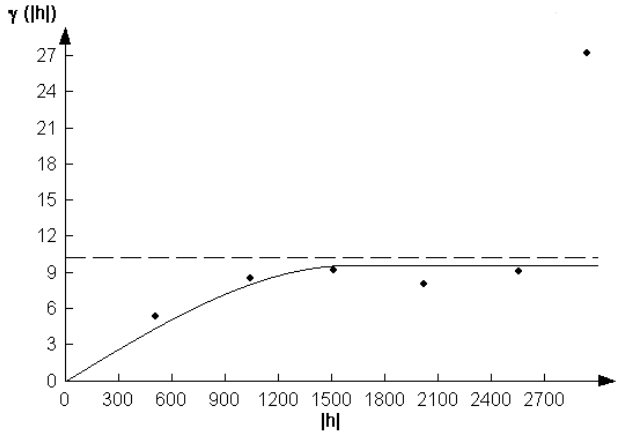
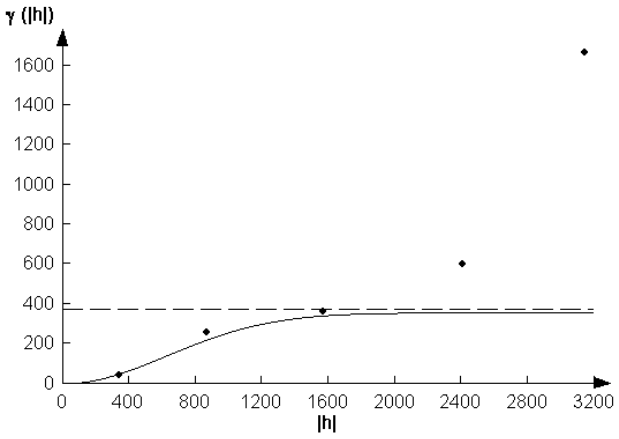


Slika 6-1. *Karte variogramskih površina za varijable poroznost, debljinu i dubinu ležišta Gama 3 i Gama 4*

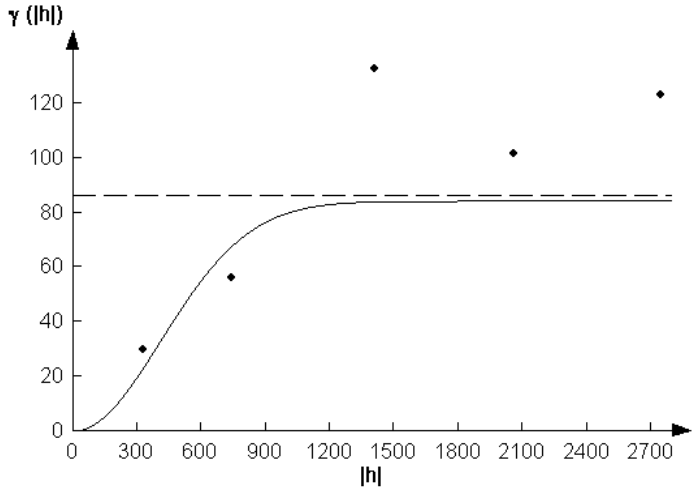
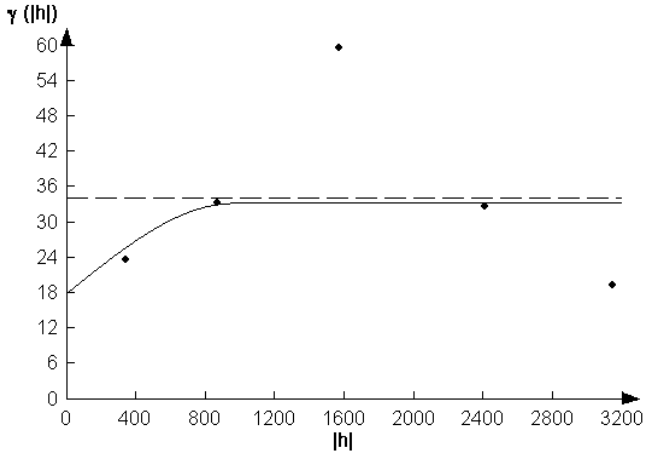
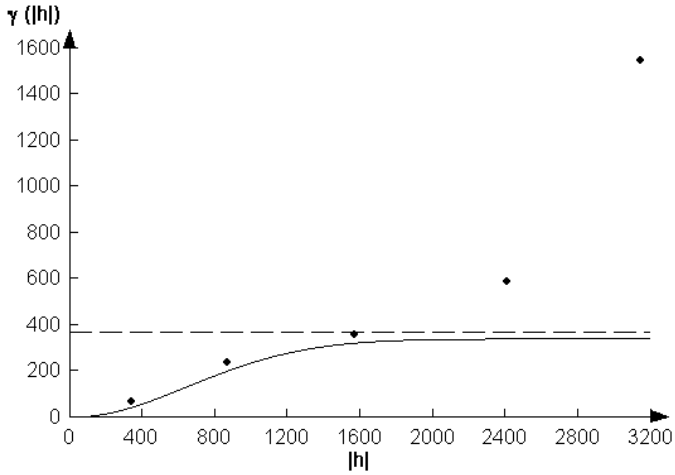
Zapisi "pcf" korišteni su kod izradbe karata variogramskih površina za poroznost, debljinu i dubinu ležišta Gama 3 i Gama 4 (***slika 6-1.***) na način unošenja vrijednosti za „broj koraka" ili „ćelija" (engl. *number of lags*) i „veličine ćelije" (engl. *lag spacing*). Za obje osi, kod svih ležišnih varijabli izrađene su karte variogramskih površina uz jedinstveni broj koraka (6), dok su se veličine ćelija kretale u rasponu 500 – 1 000 m. Na ***slici 6-1.*** uočava se postojanje glavne (u pravcu 135° - 315°), odnosno sporedne osi (u pravcu 45° - 225°). Obje su korištene za izradbu eksperimentalnih variograma i odgovaraju strukturnim osima (***slike 5-3.*** i ***5-4.***). Između nekoliko mogućih, izabire se teorijski variogram koji najbolje opisuje ponašanje eksperimentalnog variograma (***tablice 6-3.*** i ***6-4.***). Crtkanom linijom na takvim crtežima prikazan je „prag" (engl. *sill*), odnosno vrijednost koja odgovara varijanci. Udaljenost od nule pa do točke na kojoj variogramska krivulja približno ili zaista siječe prag naziva se „doseg" (engl. *range*), a odnosi se na područje u kojem je moguće odrediti međusobnu prostornu zavisnost između točaka, tj. susjednih podataka. Pozitivna vrijednost na osi y, gdje variogramska krivulja siječe tu os, naziva se „odstupanje" (engl. *nugget*). Veći iznos „odstupanja" proporcionalan je smanjenju udaljenosti „dosega" (MALVIĆ, 2008a).

Eksperimentalni variogrami i variogramski aproksimacijski model za ležišta Gama 3 i Gama 4 prikazani su vrijednostima "praga", „dosega" i „odstupanja" (***tablice 6-3.*** i ***6-4.***). Semivariogrami dobiveni za glavnu os smatraju se pouzdanima zbog toga što se po variogramskom razredu koristilo više od 10 parova podataka, što se smatra minimumom za pouzdan izračun pojedinog variogramskog razreda. Za variograme sporednih osi, budući da nije bilo više od deset parova po variogramskom razredu, za izradbu karata korišten je podatak o omjeru glavne i sporedne strukturne osi ležišta, koji je onda izravno prenesen u izračun „dosega" sporedne osi iz vrijednosti glavne.

Tablica 6-3. *Primijenjene vrijednosti praga, dosega i odstupanja kod eksperimentalnih variograma na glavnoj osi ležišta Gama 3*

poroznost		
prag	2,2	
doseg (m)	928	
odstupanje	2	
debljina		
prag	9,7	
doseg (m)	2540	
odstupanje	0	
dubina		
prag	357,2	
doseg (m)	1536	
odstupanje	0	

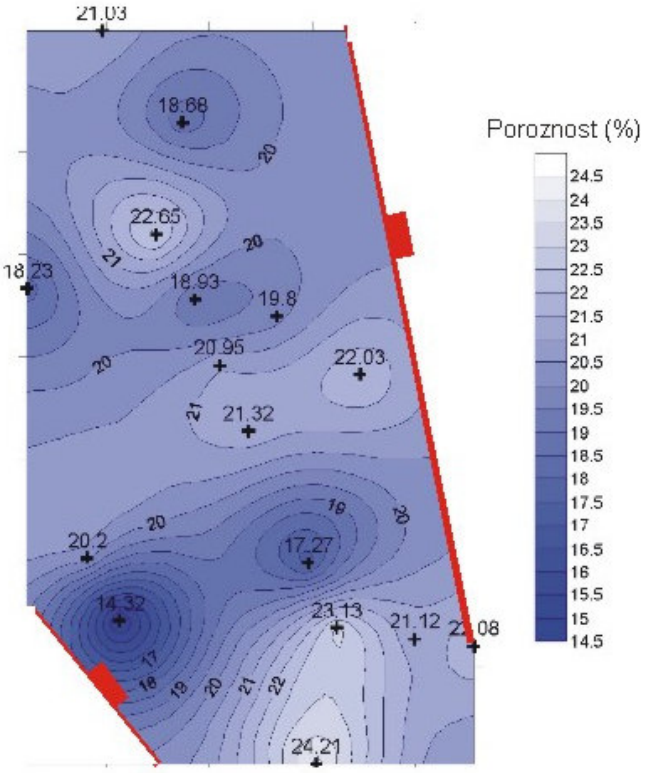
Tablica 6-4. *Primijenjene vrijednosti praga, dosega i odstupanja kod eksperimentalnih variograma na glavnoj osi ležišta Gama 4*

poroznost		
prag	84,4	
doseg (m)	1008	
odstupanje	0	
debljina		
prag	18,0	
doseg (m)	960	
odstupanje	0	
dubina		
prag	340,4	
doseg (m)	1760	
odstupanje	0	

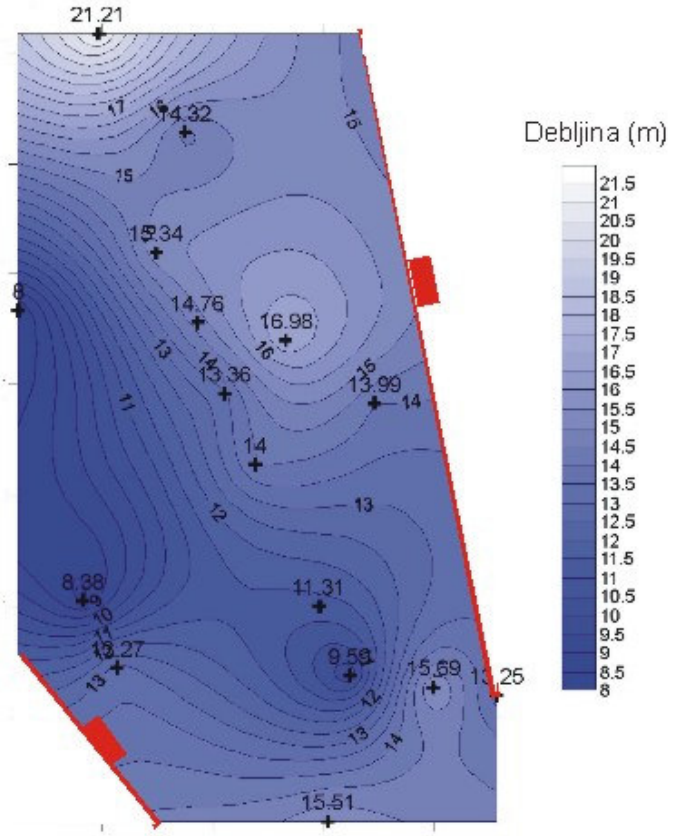
6.3.2. Izradba determinističkih karata običnim krigiranjem ležišta Gama 3 i Gama 4

Najveće vrijednosti poroznosti ležišta Gama 3 (22,65 %, 22,03 % i 24,21 %) utvrđene su na sjeverozapadnom, središnjem i jugoistočnom dijelu (***slika 6-2.***). Područje između središnjeg i jugoistočnog dijela pokazuje najmanju poroznost. Najmanje debljine ležišta Gama 3 pojavljuju se na zapadnom dijelu, a najmanja debljna ležišta iznosi 8 m (***slika 6-3.***). Na istoj se karti može uočiti povećanje debljine u smjeru sjeveroistoka, no lokalno, jedna bušotina pokazuje najveću debljinu (21,21 m) na sjeverozapadnom dijelu. Na karti dubine ležišta Gama 3 uočavaju se najplići dijelovi na sjeveroistočnom, središnjem i jugoistočnom dijelu, dok je najdublji dio ležišta na sjeverozapadu (***slika 6-4.***).

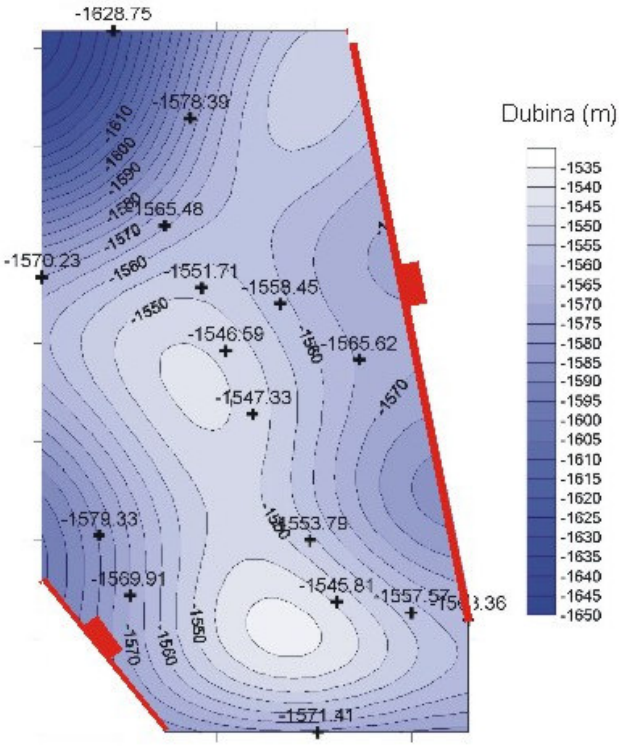
Karta poroznosti ležišta Gama 4 jasno ukazuje na nekoliko područja povećanih vrijednosti, koje se pružaju u smjeru sjeverozapad-jugoistok, što odgovara pružanju današnje antiklinale ležišta (***slika 6-5.***). Karta poroznosti i karta debljine ležišta Gama 4 pokazuju određene sličnosti (***slika 6-5.*** i ***slika 6-6.***). Najveće vrijednosti nalaze se na otprilike istom mjestu. Najveće debljine smještene su na zapadnom i jugoistočnom dijelu (20,74 m i 19,29 m). Na karti dubine najplići dio se nalazi na jugoistoku, a jasno se može uočiti pružanje antiklinale u smjeru sjeverozapad-jugoistok (***slika 6-6.***). Usporedba karata debljine i poroznosti ležišta Gama 4 ukazuju na postojanje taložnog kanala smjera sjeverozapad-jugoistok, gdje se najkrupniji materijal taložio u središnjem dijelu toga prostora kao čisti kanalni pješčenjaci s gotovo nikakvim udjelom gline. Pješčenjaci su taloženi mehanizmom turbiditnih struja, aktivnih u kasnome miocenu (***slika 6-8.***). Na rubnim dijelovima poroznost se smanjuje na 10 do 15 %, a odgovara litofacijesu laporovitih pješčenjaka i pjeskovitih lapora, taloženih u područjima gdje je energija prijenosa turbiditima bila manja (MALVIĆ, 2012 i VRBANAC et al., 2010 a).



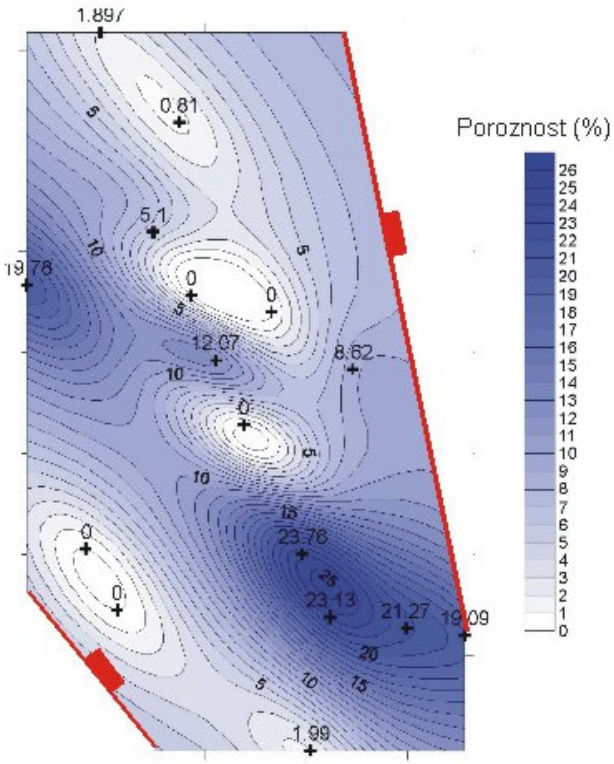
Slika 6-2. *Karta običnog krigiranja za poroznost ležišta Gama 3*



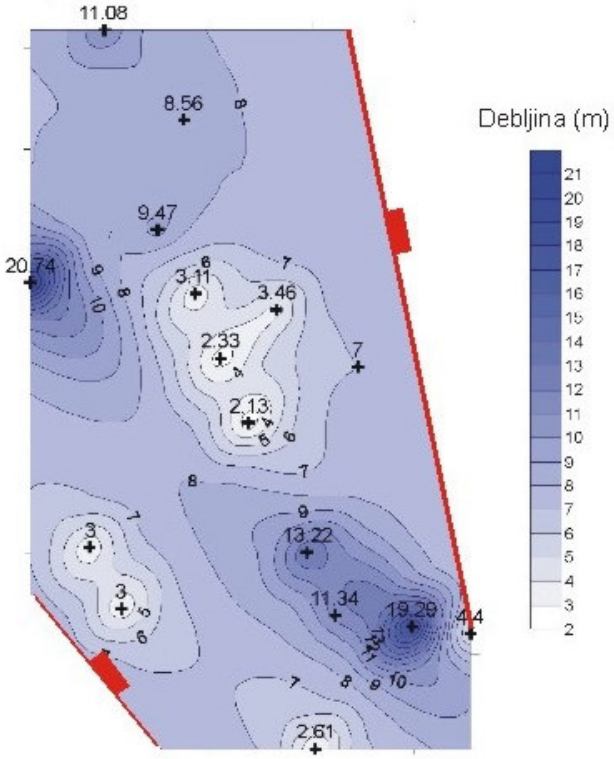
Slika 6-3. *Karta običnog krigiranja za debljinu ležišta Gama 3*



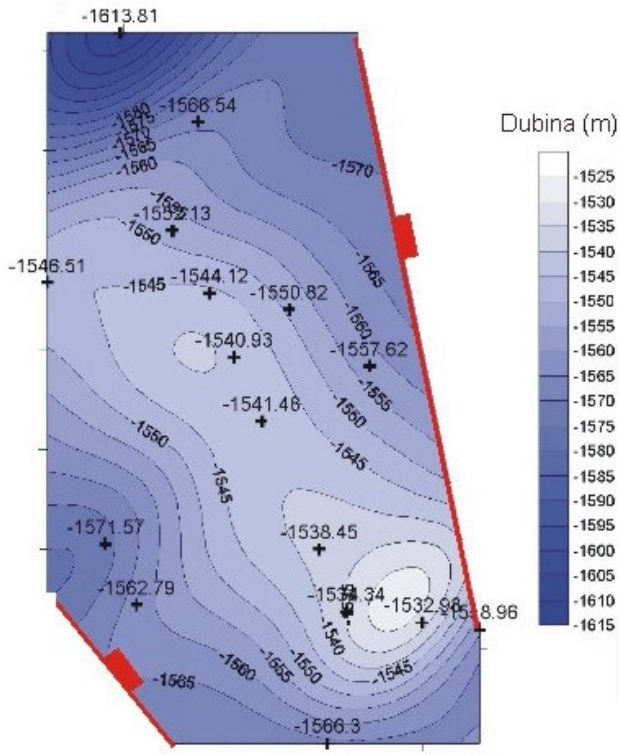
Slika 6-4. *Karta običnog krigiranja za dubinu ležišta Gama 3*



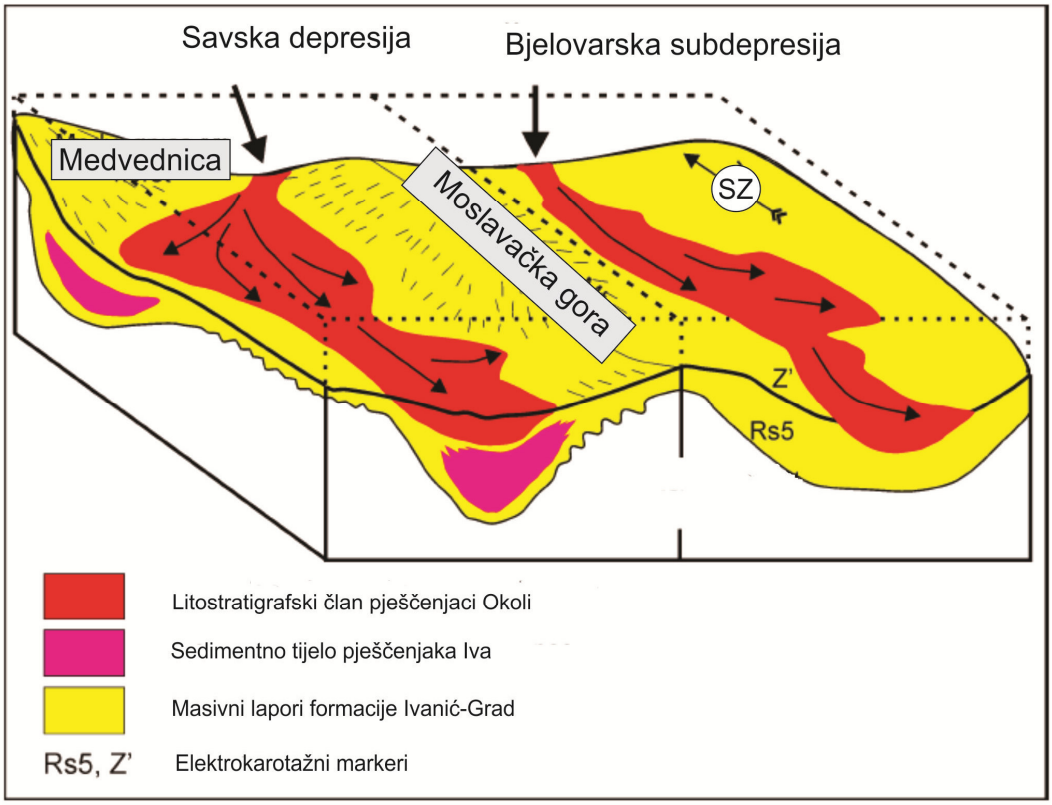
Slika 6-5. *Karta običnog krigiranja za poroznost ležišta Gama 4*



Slika 6-6. *Karta običnog krigiranja za debljinu ležišta Gama 4*



Slika 6-7. *Karta običnog krigiranja za dubinu ležišta Gama 4*

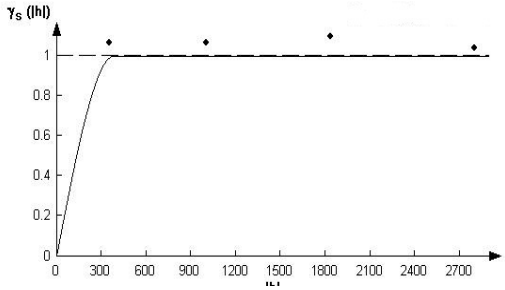
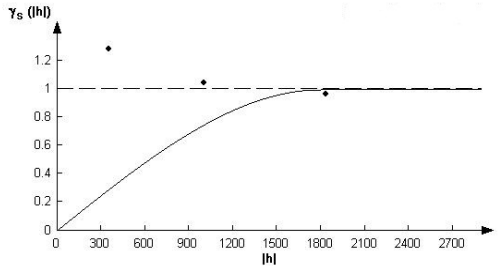
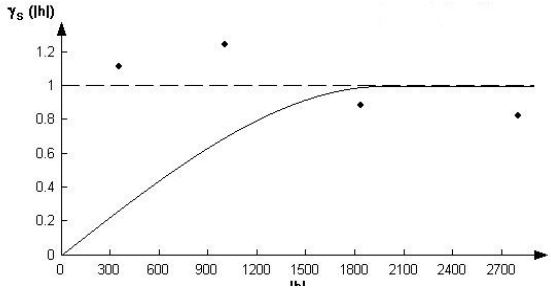
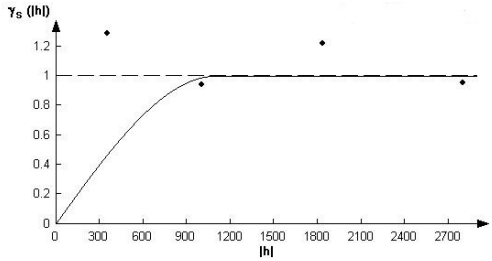
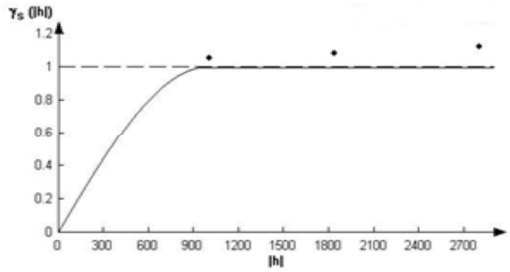


Slika 6-8. *Shematski prikaz taložnog okoliša u vrijeme kasnog panona (VRBANAC, 2010 a)*

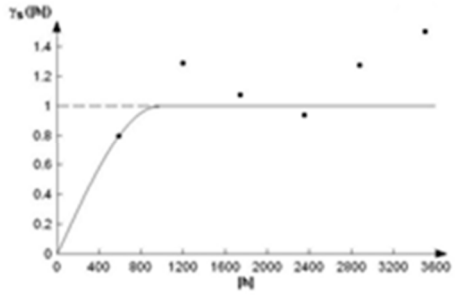
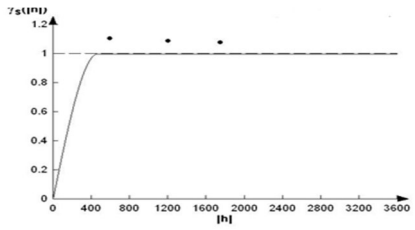
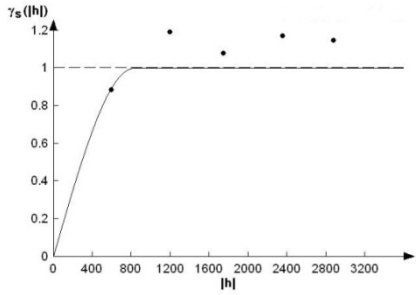
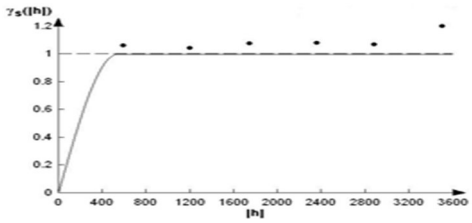
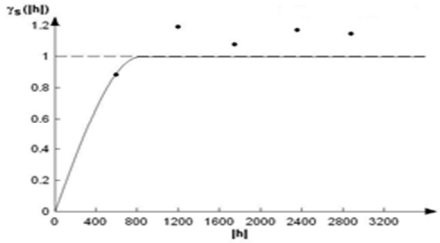
6.3.3. Izradba karata indikatorskim krigiranjem ležišta Gama 3 i Gama 4

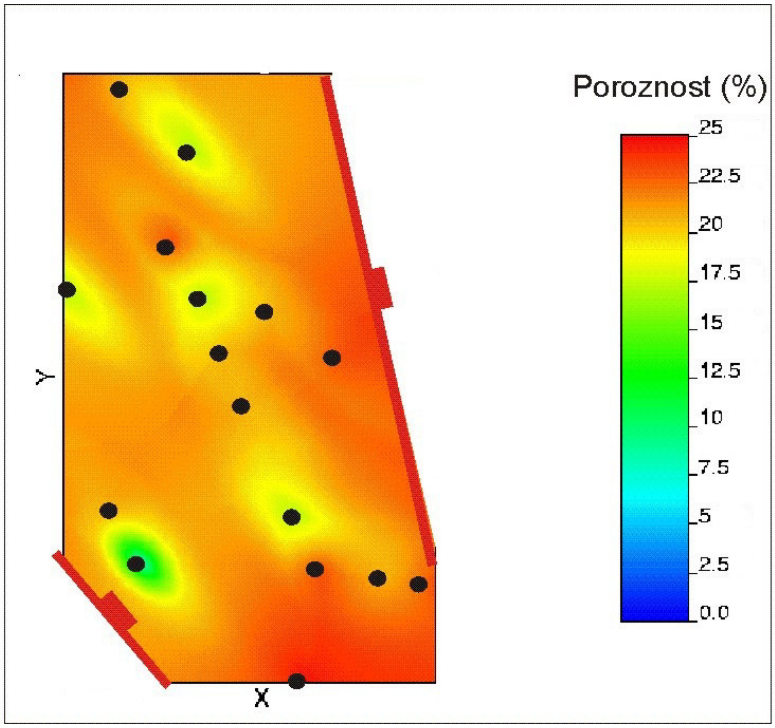
Poroznost je također kartirana tehnikom indikatorskog krigiranja i to na način da se napravila pretvorba ulaznih podataka postavljanjem 5 graničnih vrijednosti određenih indikatorskim razredima <15 %, 15 - 19 %, 19 – 22 %, 22 - 24 % i 64 % za ležište Gama 3 te <10 %, 10 – 15 %, 15 – 20 %, 20 – 23 % i > 23 % za ležište Gama 4. Napravljena je indikatorska pretvorba ulaznih podataka na temelju navedenih graničnih vrijednosti te su izračunati variogrami za svaku graničnu vrijednost (***tablice 6-5.*** i ***6-6.***). Tehnika podrazumijeva standardizaciju variograma, što znači da variogrami za svaku graničnu vrijednost moraju imati jednake parametre u smislu da im je isti model, prag (vrijednost je jednaka 1) i odstupanje, a jedino im doseg može biti različit. U idućem koraku su kartirane vjerojatnosti za svaku graničnu vrijednost te su napravljene karte za E-tip indikatorskog krigiranja za ležišta Gama 3 i Gama 4, koje prikazuju najvjerojatnije vrijednosti poroznosti u analiziranim ležištima i predstavljaju neku srednju vrijednost (***slike 6-9.*** i ***6-10.***).

Tablica 6-5. *Primijenjene vrijednosti praga, dosega i odstupanja kod standardiziranih variograma za indikatorske razrede ležišta Gama 3*

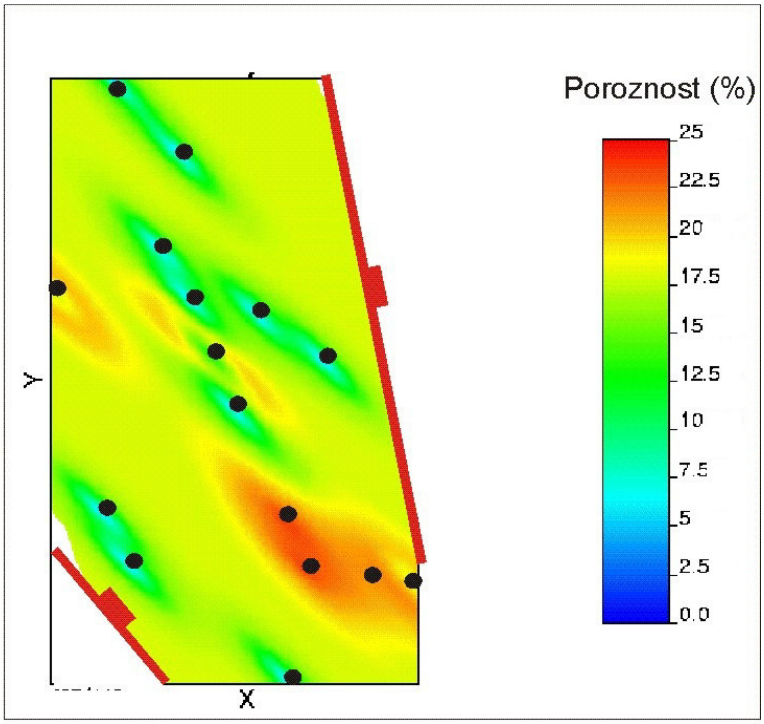
poroznost <15 %		
prag	1	
doseg (m)	385	
odstupanje	0	
poroznost 15 – 19 %		
prag	1	
doseg (m)	1790	
odstupanje	0	
poroznost 19– 22 %		
prag	1	
doseg (m)	1975	
odstupanje	0	
poroznost 22– 24 %		
prag	1	
doseg (m)	1096	
odstupanje	0	
poroznost >24 %		
prag	1	
doseg (m)	986	
odstupanje	0	

Tablica 6-6. *Primijenjene vrijednosti praga, dosega i odstupanja kod standardiziranih variograma za indikatorske razrede ležišta Gama 4*

poroznost <10 %		
prag	1	
doseg (m)	972	
odstupanje	0	
Poroznost 10 – 15 %		
prag	1	
doseg (m)	468	
odstupanje	0	
poroznost 15 – 20 %		
prag	1	
doseg (m)	504	
odstupanje	0	
poroznost 20– 23 %		
prag	1	
doseg (m)	540	
odstupanje	0	
poroznost >23%		
prag	1	
doseg (m)	828	
odstupanje	0	



Slika 6-9. *E-tip indikatorskog krigiranja distribucije poroznosti za ležište Gama 3*



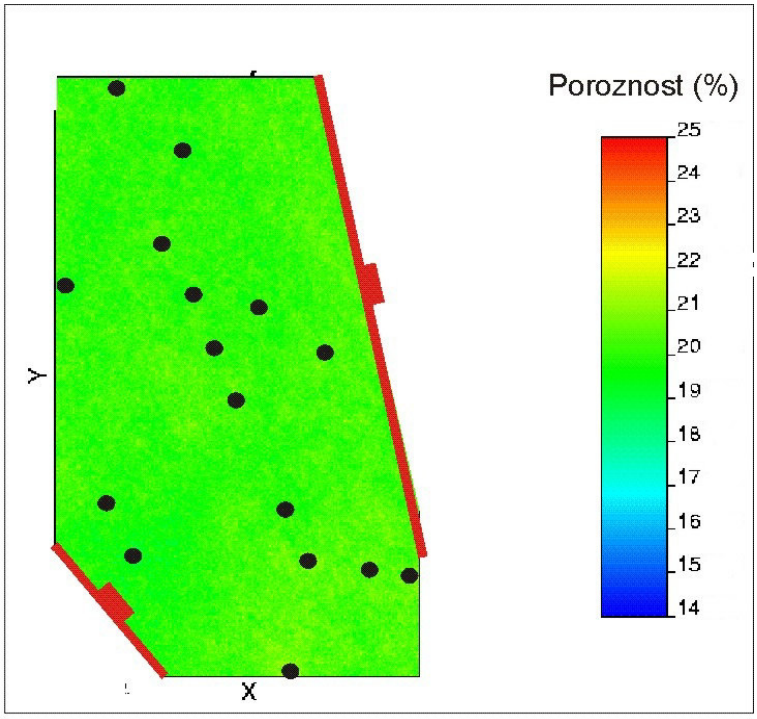
Slika 6-10. *E-tip indikatorskog krigiranja distribucije poroznosti za ležište Gama 4*

Karte poroznosti ležišta Gama 3 i Gama 4 dobivene tehnikom indikatorskog krigiranja (***slike 6-9.*** i ***6-10.***) vrlo su nalik kartama dobivenim metodom običnog krigranja (***slika 6-2.*** i

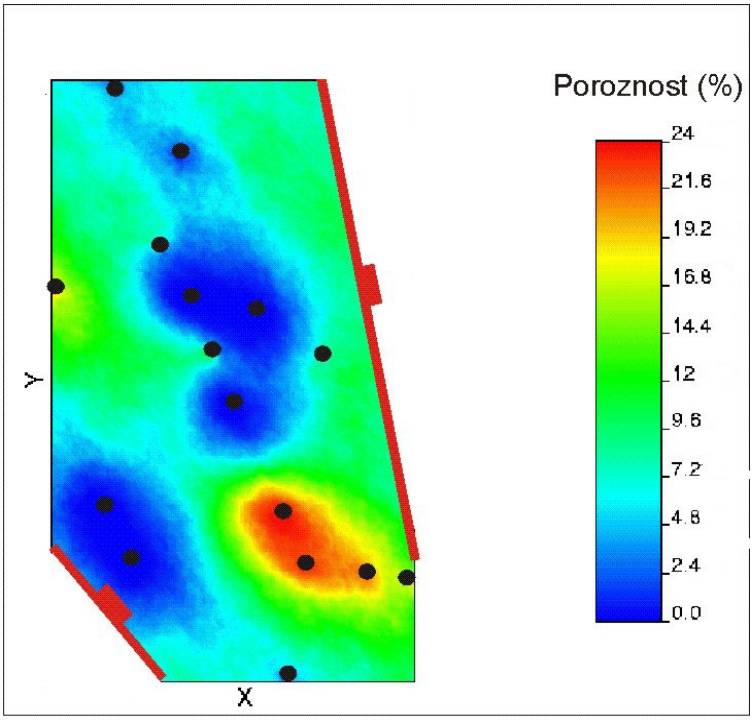
6-5.) te im je i interpretacija ista. Dakle, najveće vrijednosti poroznosti ležišta Gama 3 utvrđene su na sjeverozapadnom, središnjem i jugoistočnom dijelu, dok područje između središnjeg i jugoistočnog dijela pokazuje najmanju poroznost. Ipak, karta općenito pokazuje relativno visoke vrijednosti poroznosti. Karta poroznosti ležišta Gama 4 dobivena indikatorskim krigiranjem, također kao i karta dobivena tehnikom običnoga krigiranja, jasno ukazuju povećanje vrijednosti u smjeru sjeverozapad-jugoistok i indiciraju na postojanje taložnog kanala smjera sjeverozapad-jugoistok.

6.3.4. Izradba stohastičkih karata sekvencijskim Gaussovim simulacijama ležišta Gama 3 i Gama 4

Razdioba poroznosti kartirana je sekvencijskim Gaussovim simulacijama za ležišta Gama 3 i Gama 4 (1., 50. i 100. realizacija) te je izrađen E-tip, koji predstavlja medijansku kartu svih realizacija koja se označava P50 (***slike 6-11.*** i ***6-12.***).



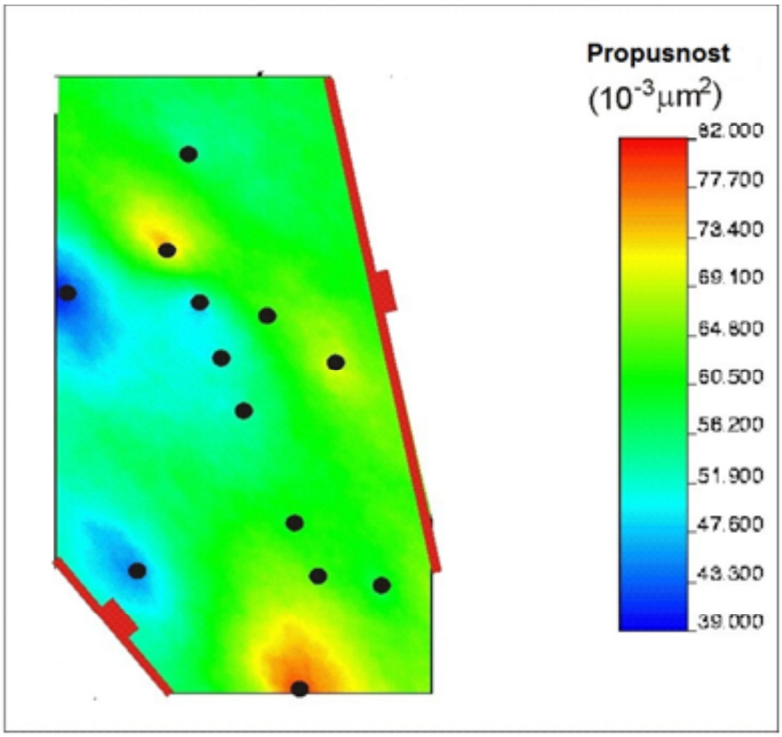
Slika 6-11. *E-tip sekvencijskih Gaussovih simulacija distribucije poroznosti za ležište Gama 3*



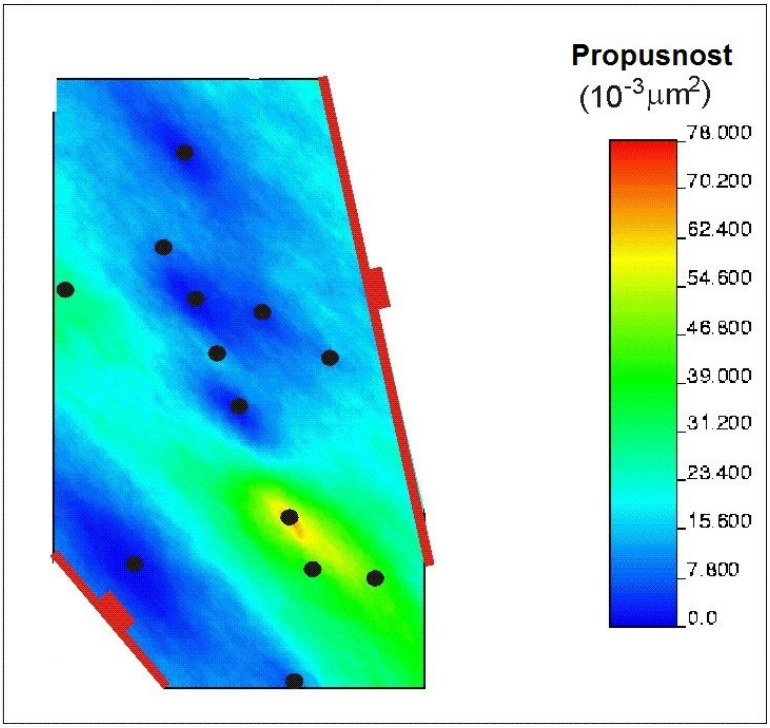
***Slika 6-12**. E-tip sekvencijskih Gaussovih simulacija distribucije poroznosti za ležište Gama 4*

Ako se usporede karte dobivene indikatorskim krigiranjem (***slike 6-9.*** i ***6-10.***) i sekvencijskim Gaussovim simulacijama (***slike 6-11.*** i ***6-12***.) uočava se da su vrijednosti poroznosti dobivene sekvencijskim Gaussovim simulacijama nešto niže. Ipak, postoji analogija u smislu distribucije, odnosno mjesta povećanih i smanjenih poroznosti se podudaraju.

Karte propusnosti za ležišta Gama 3 i Gama 4 napravljene su sekvencijskim Gaussovim simulacijama (***slike 6-13.*** i ***6-14***). Njihovom usporedbom s kartama poroznosti dobivenim tehnikom indikatorskog krigiranja (E-tip indikatorskog krigiranja, ***slika 6-9.*** i ***6-10.***) te usporedbom s kartama poroznosti dobivenim sekvencijskim Gaussovim simulacijama (***slike 6-11.*** i ***6-12.***) mogu se uočiti određene sličnosti, odnosno mjesta povećanih poroznosti uglavnom se podudaraju s mjestima povećanih propusnosti.



Slika 6-13. *Karta propusnosti ležišta Gama 3 dobivena sekvencijskim Gaussovim simulacijama, E-tip*



Slika 6-14. *Karta propusnosti ležišta Gama 4 dobivena sekvencijskim Gaussovim simulacijama, E-tip*

6.3.5. Određivanje korelacije poroznosti i propusnosti

Načinjena je korelacija poroznosti i propusnosti te su izračunate vrijednosti za *Pearsonov* i *Spearmanov* koeficijent korelacije. Korelacija predstavlja mjeru povezanosti varijabli.

Pearsonov koeficijent korelacije koristi se u slučaju postojanja linearne povezanosti i neprekidne normalne distribucije varijabli. Vrijednosti *Pearsonovog* koeficijenta korelacije kreću se od +1 (savršena pozitivna korelacija) do –1 (savršena negativna korelacija). *Pearsonov* koeficijent korelacije izražava se kao odnos stvarnog utjecaja promatranih varijabli jedne na drugu te maksimalnog mogućeg utjecaja dviju varijabli. Jednak je omjeru:

$$r = \frac{SS_{xy}}{\sqrt{SS_{xx}.SS_{yy}}} \tag{6.5}$$

gdje je:

r *Pearsonov koeficijent korelacije,*

SS_{xx} *suma kvadrata varijable x,*

SS_{yy} *suma kvadrata varijable y,*

SS_{xy} *suma umnožaka varijabli x i y.*

Spearmanov koeficijent korelacije (produkt rang korelacije) koristi se za mjerenje povezanosti između varijabli u slučajevima kada među varijablama ne postoji linearna povezanost, a nije moguće primijeniti odgovarajuću transformaciju kojom bi se povezanost prevela u linearnu (npr. veza između seizmičkog atributa i bušotinskih podataka u naftnoj geologiji). *Spearmanov* koeficijent korelacije daje približnu vrijednost koeficijenta korelacije. Prilikom korištenja *Spearmanovog* koeficijenta, vrijednosti varijabli potrebno je rangirati i na način da se najmanjoj vrijednosti svake varijable dodijeli rang 1, slijedećoj po veličini rang 2, a posljednoj se dodjeljuje maksimalan rang. *Spearmanov* koeficijent korelacije izračunava se sljedećom jednadžbom:

$$r_s = 1 - 6\sum_{i=1}^{n} \frac{d_i^2}{n_s({n_s}^2-1)} \tag{6.6}$$

gdje je:

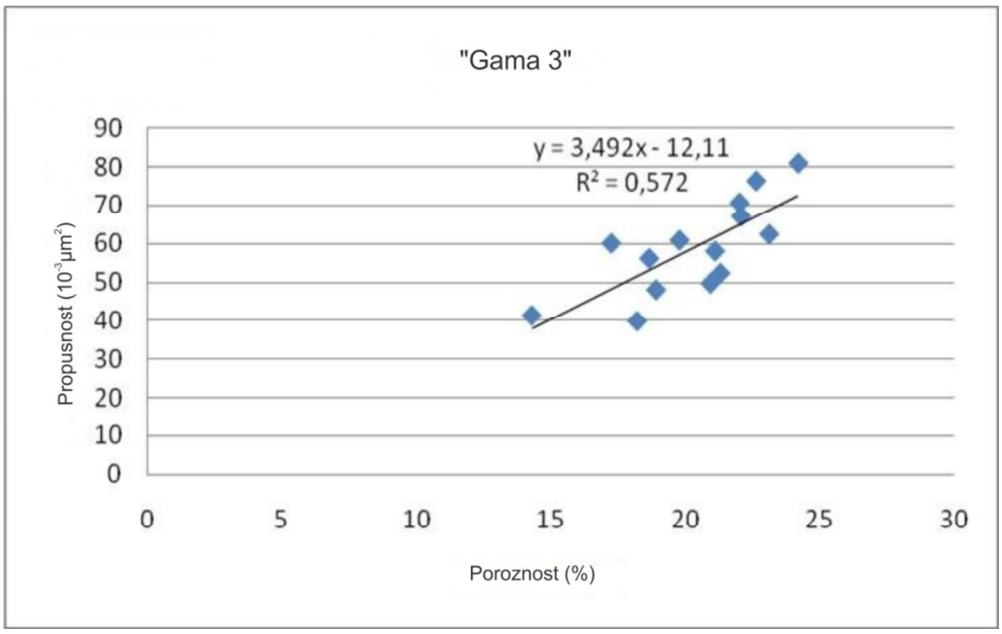
r_s *Spearmanov koeficijent korelacije,*

d *razlika vrijednosti rangova dvije promatrane varijable,*

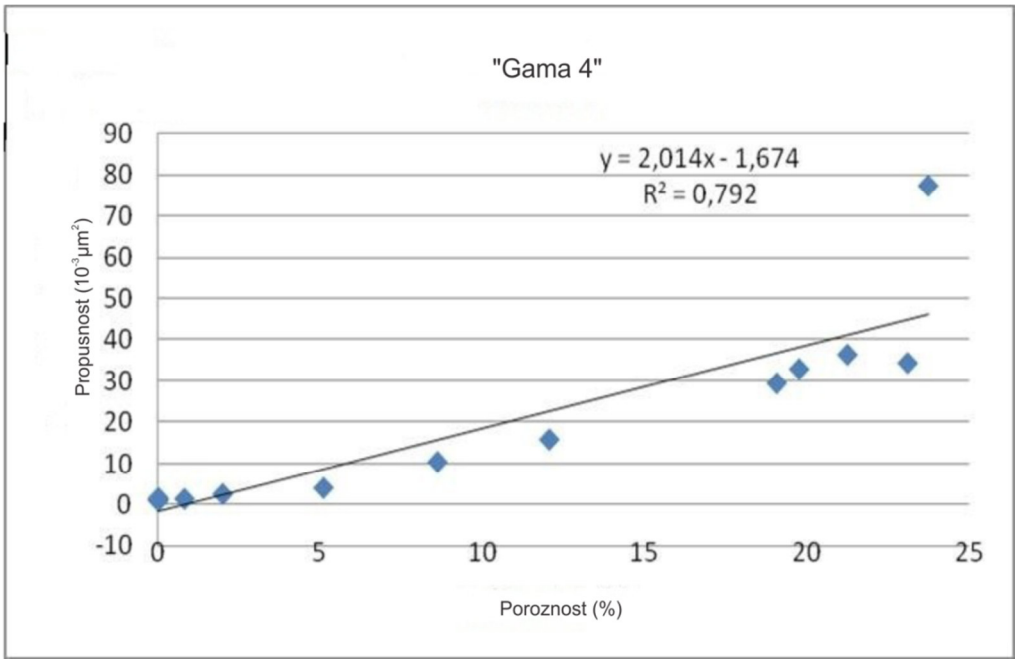
n_s *broj različitih serija.*

Za ležište Gama 3 vrijednost *Pearsonovog* koeficijenta korelacije iznosi 0,7567 dok za ležište Gama 4 ona iznosi 0,8902. Vrijednost Spearmanovog koeficijenta za ležište Gama 3 iznosi 0,7846, dok njegova vrijednost za ležište Gama 4 iznosi 0,9560.

Regresijskom analizom određuje se oblik krivulje koji najbolje opisuje podatke. Regresijska krivulja ovisnosti podataka poroznosti i propusnosti za ležišta Gama 3 i Gama 4 prikazane su na ***slikama 6-15.*** i ***6-16.***



Slika 6-15. *Jednadžba krivulje ovisnosti poroznosti i propusnosti za ležište Gama 3*



Slika 6-16. *Jednadžba krivulje ovisnosti poroznosti i propusnosti za ležište Gama 4*

7. METODOLOGIJE PROCJENE KAPACITETA STIJENA ZA SKLADIŠTENJE CO_2 I IZRAČUN KAPACITETA LEŽIŠTA POLJA IVANIĆ ZA SKLADIŠTENJE CO_2

Prve procjene globalnog kapaciteta za skladištenje CO_2 objavljene su 90-ih godina prošloga stoljeća. KOIDE et al. (1992 i 1993) procjenjuje skladišni kapacitet za duboke ležišne stijene zasićene slanom vodom na $320 \cdot 10^9$ t CO_2, dok prema VAN DER MEER-u (1992) on iznosi $425 \cdot 10^9$ t. ORMEROD et al. (1993) procijenili su ga na $790 \cdot 10^9$ t CO_2, dok su HENDRICKS & BLOK (1993) objavili podatak o kapacitetu skladištenja od čak $150 \cdot 10^9$ t, koji se većinom odnosi na iscrpljena ležišta ugljikovodika.

Metodologija za procjenu kapaciteta za skladištenje CO_2 kod dubokih stijena zasićenih slanom slojnom vodom razlikuje se ovisno o zahtijevanoj razini procjene (regionalna ili lokalna). Duboke ležišne stijene zasićene slanom slojnom vodom sadrže vodu s više od 10 000 mg/l (ppm) ukupno otopljenih krutih tvari. Metodologija regionalne razine izračuna kapaciteta bazira se na volumetrijskom pristupu ili kompresibilnosti stijena i fluida. Volumetrijski pristup zahtijeva podatke o geometrijskom obliku ležišta (površina, efektivna debljina), poroznosti te koeficijentu učinkovitosti skladištenja, koji kazuje koliki je dio pornog prostora dostupan za skladištenje CO_2. Kompresibilni pristup uzima se u obzir promjenu pornog tlaka, koja rezultira promjenom obujma vode i pornog obujma (ZHOU et al., 2007; FRAILEY, 2009; VULIN, 2010).

Prema studijiama Radne skupine za pregled i utvrđivanje standarda za procjenu kapaciteta za skladištenje, Foruma za vođenje sekvestracija ugljika (engl. *Task Force for Review and Identification of Standards for CO_2 Storage Capacity Estimation of Carbon Sequestration Leadership Forum,* skr. *CSLF*), regionalne kapacitete stratigrafskih i/ili strukturnih zamki za skladištenje CO_2 moguće je izračunati korištenjem jednadžbe koja uzima u obzir rezidualno zasićenje vodom (*CSLF, 2005* i *2007*):

$$V_{CO2t} = V_{trap} \cdot \Phi(1 - S_{wirr}) = A \cdot h \cdot \Phi\,(1 - S_{wirr}) \qquad (7.1)$$

gdje je:

V_{CO2t} *teoretski obujam skladištenja CO_2 (m^3),*

V_{trap} *obujam zamke (m^3),*

Φ *prosječna poroznost zamke (-),*

S_{wirr} *rezidualno zasićenje vodom (-),*

h *prosječna debljina zamke (m).*

Pristup kojeg koristi Odjel za energiju Sjedinjenih država (engl. *United States Department of Energy*, skr. *US DOE*) uzima u obzir porni prostor cijele ležišne stijene zasićene slojnom vodom i ne pravi razliku u skladištenju CO_2 različitim mehanizmima:

$$M = A \cdot h \cdot \Phi \cdot \rho_{CO2} \cdot S_{eff} \tag{7.2}$$

gdje je:

M *kapacitet skladištenja CO_2 (kg),*

A *površina regionalnog dubokog slanog vodonosnika (m^2),*

h_{eff} *prosječna efektivna debljina regionalnog dubokog slanog vodonosnika (m),*

Φ *prosječna poroznost (-),*

ρ_{CO2} *gustoća CO_2 u ležišnim uvjetima (kg/m^3),*

S_{eff} *koeficijent učinkovitosti skladištenja.*

Koeficijent učinkovitosti skladištenja odražava veličinu obujma pornog prostora ležišne stijene koji je moguće ispuniti s CO_2. Koeficijent obuhvaća cijeli niz različitih varijabli, od toga koliki dio ležišne stijene ima povoljna petrofizikalna svojstva (poroznost i propusnost) za skladištenje, ali i za samo utiskivanje, do koeficijenata makroskopske i mikroskopske djelotvornosti utiskivanja (koeficijent obuhvata), te efektivne poroznosti. Sukladno istraživanjima koja je proveo Odjel za energiju Sjedinjenih država, na osnovu rezultata *Monte Carlo* simulacija, za regionalne ležišne stijene zasićene slanom slojnom vodom predlaže se koeficijent učinkovitosti skladištenja 2 % (US DOE 2007; 2008 i 2010; VULIN, 2010; KOLENKOVIĆ, 2012; KOLENKOVIĆ et al, 2013).

Za pojedinačne strukturne ili stratigrafske zamke koriste se različiti pristupi, ovisno o tome da li je riječ o poluzatvorenom ili otvorenom sustavu te se predlažu vrijednosti koeficijenta učinkovitosti skladištenja u rasponu od 3 do 40 %. Metodologija izračuna kapaciteta za skladištenje CO_2 zatvorenog sustava zasniva se na odnosu veličine zamke prema veličini akvifera, kompresibilnosti stijene i vode te dopuštenog porasta tlaka. Za ležišta na dubini od 2 000 m koeficijent učinkovitosti skladištenja, za odnos veličine zamke prema veličini akvifera 5, 10, 50 i 100, redom iznosi 1 %, 2 %, 10 % i 20 %, uz pretpostavku maksimalno dopuštenog porasta tlaka u iznosu 10 % hidrostatskog tlaka i ukupne kompresibilnosti (stijene i fluida) od 10^{-4} bar^{-1} (VANGKILDE-PEDERSEN et al., 2009).

Preliminarna procjena kapaciteta za skladištenje CO_2 za pojedine duboke stijene zasićene slanom slojnom vodom i ležišta ugljikovodika u Europi provedena je u okviru

projekata *GESTCO*, *CASTOR* i *GeoCapacity*, financiranih u okviru 5. i 6. Okvirnog programa za istraživanje i tehnološki razvoj (SCHUPPERS et al., 2003). Glavni ciljevi projekata su procjena europskih kapaciteta za skladištenje CO_2 u dubokim ležišnim stijenama zasićenim slanom slojnom vodom i ležištima ugljikovodika i ugljena, definiranje jedinstvene metodologije za procjenu kapaciteta te stvaranje baze podataka koja će se koristiti u svrhu daljnjih istraživanja. Kod procjene je rabljena pojednostavljena metodologija, koja se u slučaju dubokih stijena zasićenih slanom slojnom vodom temeljila na volumetrijskom pristupu, s jednom prosječnom vrijednosti parametara debljine, temperature, tlaka i poroznosti za svako skladišno smjestište. Procjena kapaciteta ležišta ugljikovodika za skladištenje CO_2 zasnivala se na metodi materijalnog uravnoteženja, uz glavnu pretpostavku da se crpljenjem fluida iz ležišta oslobađa određeni obujam za utiskivanje CO_2. Parametri korišteni u statičkom modelu procjene kapaciteta za ležišta ugljikovodika prikazani su u ***tablici 7-1.*** Takav skladišni kapacitet ima razinu teoretskog kapaciteta, budući da se od ukupnog pornog obujma samo jedan dio može koristiti za pohranu CO_2. U okviru projekta *GeoCapacity* provedeno je GIS kartiranje izvora CO_2, postojeće infrastrukture i smjestišta za koje je utvrđena mogućnost geološkog skladištenja (***slike 7-1.*** i ***7-2***.). Prikupljena baza podataka pokriva 25 europskih država. Kod procjene kapaciteta ležišta ugljikovodika za skladištenje CO_2 koristi se metodologija opisana u radu *CO_2 storage capacity estimation: Methodology and gaps* (BACHU et al., 2007):

$$M=\rho_{CO2r}\ (R_f \cdot N \cdot B_o - W_i + W_p) \qquad (7.3)$$

$$M=\rho_{CO2r} \cdot R_f \cdot (1-F_{ig}) \cdot G \cdot B_g \qquad (7.4)$$

gdje je:

M *kapacitet ležišta za skladištenje CO_2 (kg),*

ρ_{CO2r} *gustoća CO_2 pri ležišnim uvjetima (kg/m^3),*

R_f *koeficijent iscrpka (-),*

N *utvrđene geološke rezerve nafte (izražene pri površinskim uvjetima) (m^3),*

B_o *obujamski koeficijent za naftu (-),*

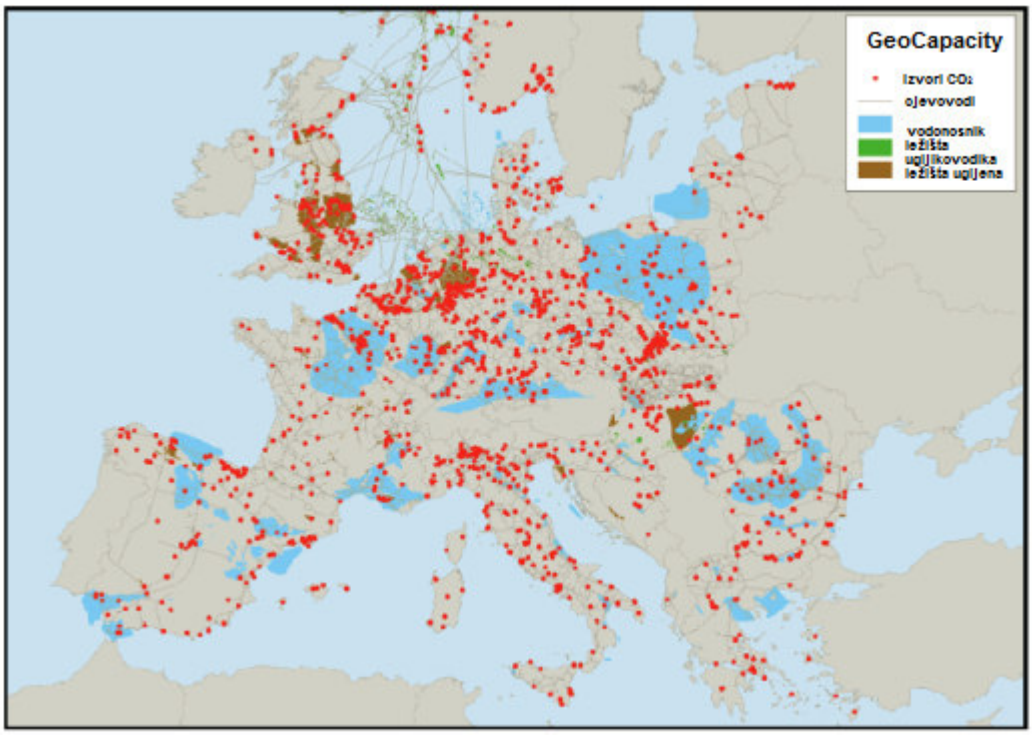
W_i *obujam utisnute vode (m^3),*

W_p *obujam pridobivene vode (m^3),*

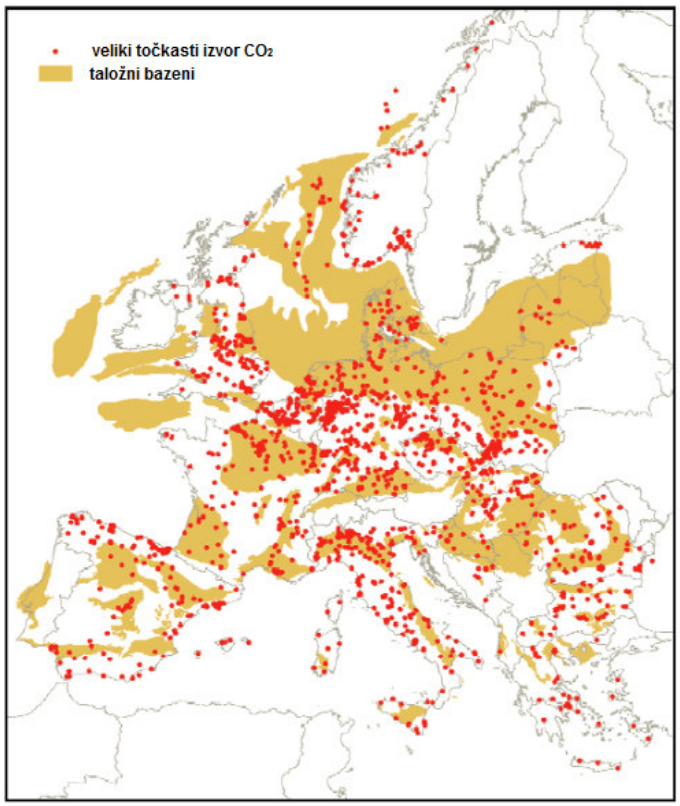
F_{ig} *obujam utisnutog plina (m^3),*

G *utvrđene geološke rezerve plina (izražene pri površinskim uvjetima (m^3),*

B_g *obujamski koeficijent za plin (-).*



Slika 7-1. *Baza podataka projekta GeoCapacity (VANGKILDE-PEDERSEN et al., 2009)*



Slika 7-2. *Prikaz velikih "točkastih" izvora CO_2 u Europi (VANGKILDE-PEDERSEN et al., 2009)*

Tablica 7-1. *Parametri korišteni u modelu procjene kapaciteta ležišta za skladištenje CO_2 kod projekata GESTICO i GeoCapacity (SCHUPPERS et al.,2003; VANGKILDE-PEDERSEN et al., 2009)*

Varijabla	**ρ_{CO2} Gustoća CO_2 pri ležišnim uvjetima (kg/m^3)**	**UR_p Pridobive rezerve ugljikovodika (m^3)**	**B Obujamski koeficijent za naftu ili plin**
Karakteristične vrijednosti	600 - 800	Nafta: 10^6 - 10^8 Plin: 10^9 - 10^{11}	Nafta: nešto veći od 1 Plin: znatno manji od 1 (npr. 0,003-0,007)

**Za plinska polja u slučaju da se plin ponovno utiskuje, ta se količina isključuje iz UR_p; Za naftna polja, u slučaju utiskivanja i pridobivanja vode, utisnuta količina bi trebala sniziti, a pridobivena povećati vrijednost UR_p.*

U slučaju nedostatka/nepostojanja potrebnih podataka, SCHUPPER et al. (2003) za procjenu kapaciteta ležišta za skladištenje CO_2 predlaže pojednostavljenu jednadžbu:

$$M = \rho_{CO2r} \cdot B \cdot UR_p \qquad (7.5)$$

gdje je:

M *kapacitet ležišta za skladištenje CO_2 (kg)*

ρ_{CO2r} *gustoća CO_2 pri ležišnim uvjetima (kg/m^3),*

B *obujamski koeficijent za naftu ili plin (-),*

UR_p *pridobive rezerve ugljikovodika (m^3).*

Oba izraza (***jednadžbe 7.3*** i ***7.5***) uzimaju u obzir pridobive rezerve ugljikovodika kao umnožak utvrđenih geoloških rezervi i koeficijenta iscrpka, ali za razliku od BACHU et al. (2007), SCHUPPER et al. (2003) kod izračuna ne uzima u obzir obujam pridobivenih i utisnutih količina vode i plina. Obujamski koeficijent za naftu ovisi o vrsti nafte, dok se obujamski koeficijent za plin mijenja s dubinom, ovisno o tlaku i temperaturi. Primjenom ***jednadžbi 7.3 - 7.5*** dobije se teoretski kapacitet skladištenja. Za proračun efektivnog kapaciteta potrebno je uzeti u obzir i druge faktore, kao što su koeficijent pokretljivosti CO_2 i ležišnog fluida, uzgon, heterogenost ležišta, zasićenje ležišta vodom, režim crpljenja ugljikovodika i dr. Zbog složenosti proračuna efektivnog kapaciteta za skladištenje često se odabire razina proračuna teoretskog kapaciteta.

Model za procjenu kapaciteta ležišta za skladištenje u slučaju EOR projekata, prema BOSSIE-CODREANU (2008) podrazumijeva sljedeće korake:

1) ispitivanje miješanja CO_2 i ležišnog fluida i to na početku i na kraju skladištenja CO_2 (obično pri početnom ležišnom tlaku),

2) proračun iscrpka nafte i skladištenja CO_2 u uvjetima miješanja, uz pretpostavku pojave dijela CO_2 u pridobivenom fluidu,

3) skladištenje CO_2 bez proizvodnje nafte za zadanu razliku tlakova (ΔP) između početnog i konačnog tlaka utiskivanja, koji je po iznosu jednak početnom ležišnom tlaku.

Osnova modela preuzeta je od SHAW & BACHU (2002). Podrazumijeva da 50 % utisnutog CO_2 ostaje trajno „zarobljeno“, dok prema SHAWU & BACHU (2002) ovaj postotak iznosi 60 %. Premda ovakav model vrlo pojednostavljuje problematiku skladištenja CO_2, na ovaj način se izbjegava komplicirana numerička simulacija. Nadalje, u ležištima ugljena primjereno je koristiti osnovnu jednadžbu za proračun kapaciteta ležišta ugljena za skladištenje CO_2:

$$M = PGIP \cdot \rho_{CO2r} \cdot ER \qquad (7.6)$$

gdje je:

M *kapacitet ležišta za skladištenja CO_2 (kg),*

PGIP *pridobive rezerve plina (m^3),*

ρ_{CO2r} *gustoća CO_2 pri ležišnim uvjetima(kg/m^3),*

ER *omjer zamjene CH_4 sa CO_2 (-).*

Prva procjena kapaciteta dostupnih za geološko skladištenje CO_2 na prostoru Republike Hrvatske učinjena je u okviru projekta *CASTOR*, da bi bila ažurirana s tri nova polja u okviru projekta *GeoCapacity,* u periodu od 2006. do 2009. godine (SAFTĆ et al, 2008; *EU GeoCapacity, 2009*). Konzorcij projekta uključio je dvadeset i pet europskih partnera i jednog kineskog partnera. Hrvatski partner projekta bio je Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu.

Podzemlje Repulike Hrvatske često se dijeli na Hrvatski panonski bazenski sustav i Jadransku karbonatnu platformu. Sukladno procjeni provedenoj u okviru projekta *GeoCapacity*, realna mogućnost skladištenja CO_2 u južnom dijelu Panonskog bazena povezuje se uz gornjomiocenske pješčenjake iz nekoliko razloga: dobro su istraženi

bušotinama, mogu se pouzdano korelirati i obično su smješteni unutar pogodnog raspona dubina (800 - 2500 m) (*EU GeoCapacity, 2009*). Na pojedinim smjestištima utvrđena je mogućnost skladištenja u neogenskim brečama-konglomeratima, posebice u slučaju hidrodinamičke povezanosti s mezozojskom i paleozojsko podinom. Mogućnost skladištenja CO_2 u krškim hidrogeološkim sustavu Dinarida potpuno se isključuje. Procjena kapaciteta dubokih ležišnih stijena zasićenih slanom slojnom vodom za skladištenje CO_2 na području Republike Hrvatske prikazana je u ***tablici 7-2.*** *(EU GeoCapacity, 2009).*

Procjena mogućnosti skladištenja u ležištima ugljikovodika obavljena je za osamnaest eksploatacijskih polja. Stupanj iscrpljenosti polja i blizina izvora CO_2 predstavljaju bitne kriterije kod odabira potencijalnih skladišnih smjestišta. Što se tiče podmorja, samo su Sjeverni i Srednji Jadran uzeti u razmatranje, s obzirom na plitku dubinu zalijeganja pliocenskih/kvartarnih sedimenata (pijesci/pješčenjaci) (VELIĆ & MALVIĆ, 2011). Gornjokredski vapnenci, natkriveni nepropusnim miocenskim ili pliocenskim sedimentima predstavljaju drugu opciju. Na području Sjevernog Jadrana razmatrana su tri ležišta i to pliocenski/kvartarni pijesci/pješčenjaci te jedno ležište u gornjokredskim vapnencima (***tablica 7-3.***). Ležišta nisu niti približno iscrpljena. Njihov procijenjeni kapacitet, izračunat uz pretpostavku da ukupna količina CO_2 koja se može uskladištiti u ležišta ugljikovodika odgovara ukupnoj pridobivenoj količini ugljikovodika, iznosi $32{,}2 \cdot 10^6$ t (*EU GeoCapacity, 2009*).

Procijenjeni kapacitet za sedam naftnih polja na području Panonskog bazena iznosi $39 \cdot 10^6$ t CO_2, dok je kapacitet osam plinskih polja znatno veći i iznosi $118{,}5 \cdot 10^6$ t. Ukupni potencijal skladištenja za osamnaest polja iznosi $189 \cdot 10^6$ t (***tablica 7-3.***), što je značajno u odnosu na godišnje neto emisije koje su, prema Izvješću o inventaru stakleničkih plinova na području Republike Hrvatske za 2012. godinu iznosile $13{,}3 \cdot 10^6$ t (*AZO, 2014*).

Tablica 7-2. *Procjena kapaciteta dubokih ležišnih stijena zasićenih slanom slojnom vodom za skladištenje CO_2 u Hrvatsko, provedena u okviru projekta GeoCapacity (*EU GeoCapacity, 2009*)*

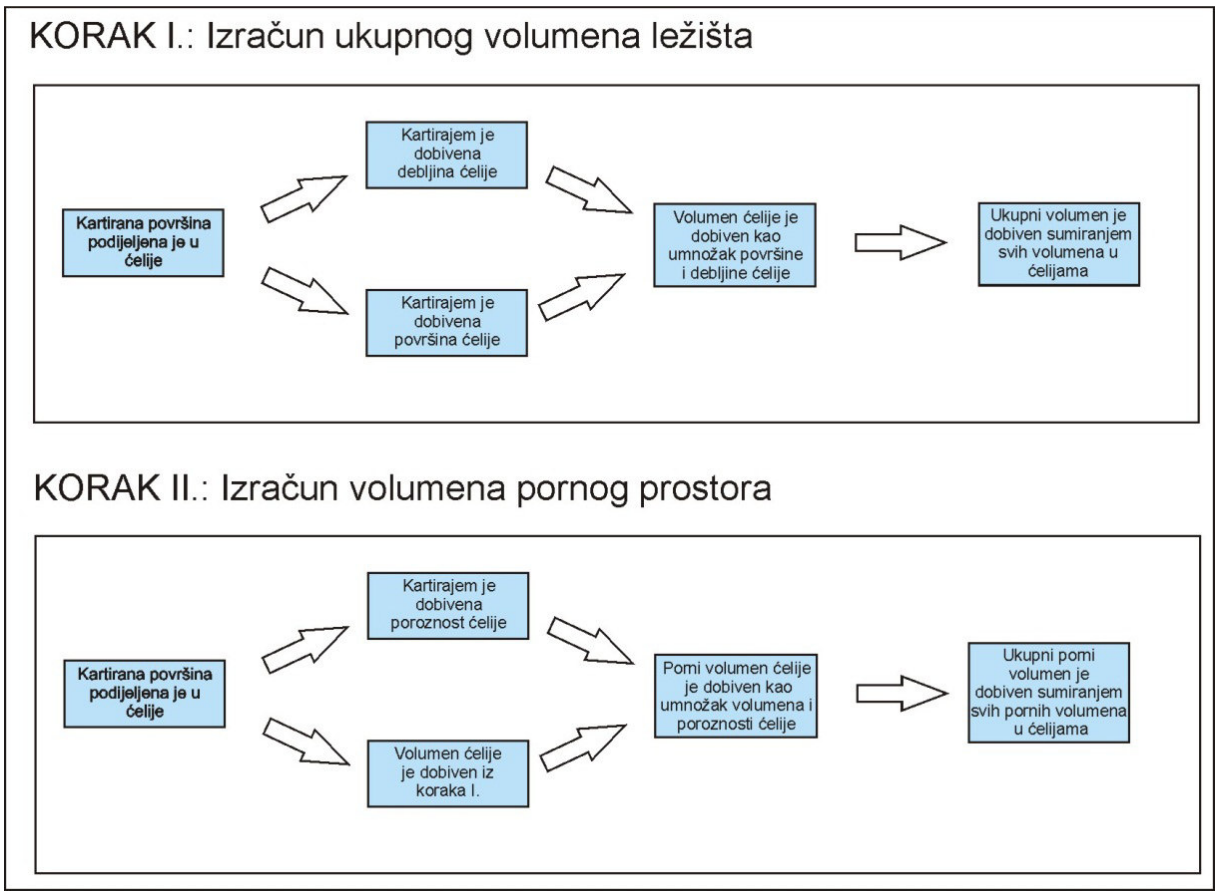
Struktura	Površina m^2	Debljina m	Poroznost (%)	Gustoća CO_2 (kg/m^3)	Koef. uspj. skladištenja (%)	Procijenjeni kapacitet skladištenja (10^6 t)
Drava	1 353 234 016	1 000	25	373	3	**2 271,038**
Osijek	41 085 959	2 500	20	418	3	**180,46**
Središnja Sava	517 134 191	1 700	18	450	3	**691,78**
Zapad Sava	314 735 506	1 500	17	401	3	**321,745**
Dugi Otok	11 35 546 278	1 170	10	755	3	**601,652**
					UKUPNO:	**4 066,675**

Tablica 7-3. *Procjena kapaciteta ležišta ugljikovodika za skladištenje CO_2, provedena u okviru projekta GeoCapacity (*EU GeoCapacity, 2009*)*

Naziv polja	Pridobive rezerve plina 10^9 m^3	Pridobive rezerve nafte. (10^9 m^3)	B_g	B_o	Gustoća CO_2 (kg/m^3)	Procijenjeni kapacitet skladištenja (10^6 t)
Beničanci	0	17,852	-	1,33	371,1	8,8
Bokšić	4,876	0	0,0071	-	391,9	13,649
Gola Duboka	2,412	0	0,0039	-	611,3	5,808
Ida	2,407	0	0,0051	-	381,2	10,502
Ika	2,52	0	0,0045	-	597,7	11,903
Ivanić	0	9,471	-	1,31	443,8	5,496
Kalinovac	13,648	0	0,0039	-	601,2	31,641
Kloštar	0	7,523	-	1,26	288,8	2,741
Legrad	1,539	0	0,0071	-	375,1	4,089
Lipovljani	0	5,359	-	1,3	458,8	3,205
Marica	1,816	0	0,0038	-	539,6	9,707
Molve	30,992	0	0,0025		303,2	42,805
Okoli	4,443	0	0,0042	-	305,8	7,28
Šandrovac	0	8,802	-	1,2	330,5	1,719
Stari Gradac	1,254	0	0,0039	-	593,6	2,907
Stružec	0	20,723	-	1,24	120,6	3,501
Žutica	3,581		0,0057	-	499,6	10,139
Žutica	0	18,2	-	1,44	493,8	12,937
					UKUPNO:	**188,829**

7.1. Izračun obujma ležišta i količine CO_2 koju je moguće utisnuti u odabrana ležišta korištenjem jednadžbe stanja realnog plina

Debljine ležišta Gama 3 i Gama 4 su kartirane u programu *Surfer 8*. Na taj način dobivena je debljina svake ćelije, koja se zatim množila s površinom ćelije (36 x 36 m^2), a sumiranjem vrijednosti svih ćelija dobiven je ukupni obujam. Tehnikom običnog krigiranja također je kartirana poroznost ležišta. Budući da su koordinate ćelija za poroznost i debljinu iste, obujam pornog prostora dobiven je na način sumiranja umnoška svih vrijednosti ćelija poroznosti s vrijednostima ćelija obujma. Dijagram toka izračuna ukupnog i pornog obujma ležišta Gama 3 i Gama 4 polja Ivanić prikazuje ***slika 7-3***.



Slika 7-3. *Dijagram toka izračuna ukupnog i pornog obujma ležišta Gama 3 i Gama 4 naftno-plinskog polja Ivanić*

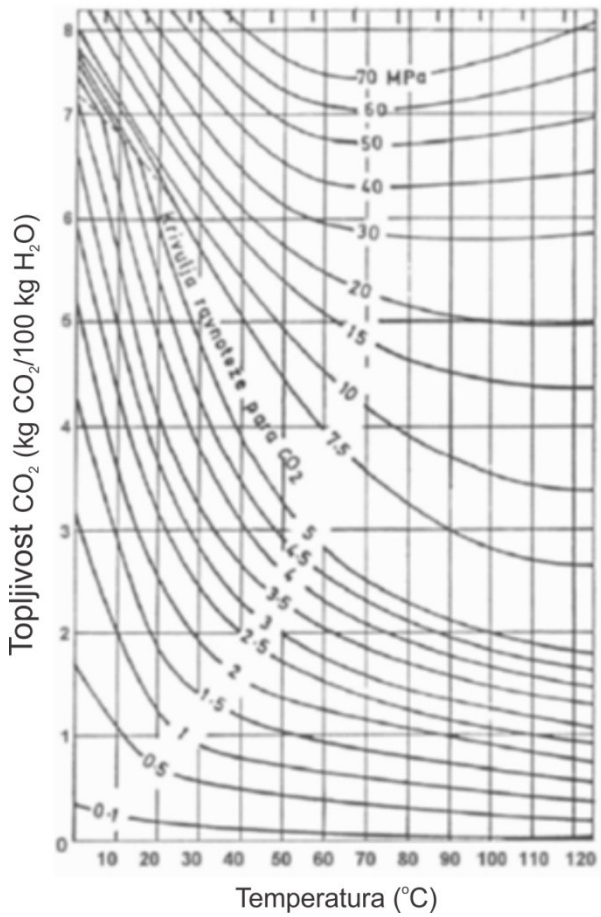
Na temelju karata debljina i šupljikavosti najvećih ležišta „Gama serije" polja Ivanić, kao i podataka o zasićenju vodom, izračunati su ukupni obujam i obujam pornog prostora (***tablica 7-4.***). Početno zasićenje vodom (S_{wi}) ležišta Gama 3 iznosi 26,4 %, dok je početno zasićenje vodom (S_{wi}) ležišta Gama 4 26,1 %. Nakon završetka projekta EOR zasićenje

vodom (S_w) ležišta Gama 3 iznosit će 68 %, dok će zasićenje vodom (S_w) ležišta Gama 4 iznositi 58 %. Vrijednosti zasićenja su preuzete iz *Elaborata o rezervama ugljikovodika naftnog polja Ivanić* te numeričke simulacije projekta *EOR*.

Tablica 7-4. *Izračunati obujmi ležišta Gama 3 i Gama 4*

Izračunati obujam (m^3)	Ležište	
	Gama 3	Gama 4
Obujam ležišta	107 224 438	6 213 2698
Obujam pornog prostora iznad kontakta nafta-voda	20 223 642	5 524 923
Obujam pornog prostora ispod kontakta nafta-voda	1 531 357	42 984
Obujam ležišta zasićen vodom (početni ležišni uvjeti)	5 339 041	1 442 005
Obujam ležišta zasićen naftom (početni ležišni uvjeti)	14 884 600	4 082 918
Obujam ležišta zasićen vodom (uvjeti na kraju projekta EOR)	13 752 077	3 756 948
Obujam ležišta zasićen naftom (uvjeti na kraju projekta EOR)	6 471 565	1 767 975

Dijagram topljivosti CO_2 u vodi (***slika 7-4.***) korišten je za izračun količina CO_2 koje se mogu otopiti u slojnoj vodi. Pri zadanim uvjetima tlaka i temperature (184 bar; 98 ˚C) u 100 kg H_2O se otopi 5 kg CO_2. Posljedično, u 1 m^3 slojne vode polja Ivanić, pri tlaku od 184 bar moguće je otopiti 50 kg CO_2. Analogno tome, pri tlaku od 138,45 bar, što je prosječni tlak u ležištima na kraju projekta EOR, moguće je otopiti 45 kg CO_2. Nadalje, SEČEN (2006) i neki drugi autori navode kako se u 1 m^3 nafte otapa 125 m^3 CO_2 (1 m^3 CO_2 iznosi 1,997 kg pri 25 ^oC i 1,01325 bar). Prema HAN & McPHERSON (2009) topljivost CO_2 u nafti je za oko 30 puta veća nego u vodi.



Slika 7-4. *Topljivost ugljikova dioksida u vodi u ovisnosti o tlaku i temperaturi (DODDS et al, 1956 i SEČEN, 2006)*

Izračunate količine CO_2 koje se mogu utisnuti i otopiti u nafti i slojnoj vodi prikazane su u ***tablici 7-5.*** Izračunate količine u tonama moguće je pretvoriti u obujme (m^3) koristeći jednadžbu stanja realnog plina:

$$p_R \cdot V_{p,T} = z \cdot \frac{m_{CO2}}{M_{CO2}} \cdot R \cdot T_R \qquad (7.7)$$

gdje je:

p_R *ležišni tlak (Pa),*

$V_{p,T}$ *obujam CO_2 pri ležišnom tlaku i temperaturi (m^3),*

m_{CO2} *masa CO_2 (kg),*

M_{CO2} *molarna masa CO_2 (kg/mol),*

z *koeficijent stlačivosti CO_2 (-),*

R *opća plinska konstanta (8,314 J/kmol K),*

T_R *ležišna temperatura (K).*

***Tablica 7-5**. Izračunati obujmi CO_2 koji se mogu utisnuti i otopiti u nafti i slojnoj vodi ležišta polja Ivanić*

Masa CO_2 (t) koju je moguće „otopiti“ pri p=200 bar, T=98 °C	Ležište			
	Gama 3	Gama 4	Gama 3	Gama 4
	Pri početnim uvjetima zasićenja fluidima		Pri uvjetima zasićenjafluidima na kraju *EOR* projekta	
Porni prostor ispod kontakta nafta-voda	76 568	2 149	76 568	2 149
Obujam ležišta zasićen vodom iznad kontakta nafta-voda	266 952	72 100	687 604	187 847
Obujam ležišta zasićen naftom iznad kontakta nafta-voda	22 326 901	6124377	9 707 348	2 651 962

Koeficijent odstupanja ponašanja plina, tj. koeficijent stlačivosti (z) za pretpostavljene uvjete tlaka i temperature (98 ˚C, 184 bar) iznosi 0,6 (SEČEN, 2006). Navedeni uvjeti tlaka i temperature dobiveni su laboratorijskim ispitivanjem, a predstavljaju uvjete mješanja nafte i CO_2 (GORIČNIK & DOMITROVIĆ, 2003).

Kako obujamski koeficijent čine odnos obujma plina pri ležišnim i standardnim uvjetima, obujamski koeficijent plina može se izračunati prema ***jednadžbi 7.8**:*

$$B_{CO2} = \frac{V_{p,T}}{Vsc} = \frac{p_{sc} \cdot T_R}{T_{sc} \cdot p_R} \cdot z = \frac{101325 \cdot 371,15}{288,15 \cdot 184 \cdot 10^5} \cdot 0,6 = 0,0043 \tag{7.8}$$

gdje je:

B_{CO2} *obujamski koeficijent za CO_2 (-),*

$V_{p,T}$ *obujam CO_2 pri ležišnom tlaku i temperaturi (m^3),*

Vsc *obujam CO_2 pri standardnim uvjetima (m^3)*

p_{sc} *tlak kod standardnih uvjeta (Pa),*

T_R *ležišni tlak (Pa),*

T_{sc} *temperatura standardnih uvjeta (K),*

p_R *ležišni tlak (Pa).*

Slijedom navedenog, dobiven je obujam plina sveden na standardne uvjete, kojeg bi bilo moguće utisnuti u ležišta kod početnih uvjeta zasićenja fluidima, za ležište Gama 3 i iznosi

12 229 903 870 m^3, a za ležište Gama 4 iznosi 3 343 943 893 m^3. Izračunati obujam plina, sveden na standardne uvjete, kojeg bi bilo moguće utisnuti u ležišta kod uvjeta zasićenja fluidima u ležištima na kraju projekta *EOR*, za ležište Gama 3 iznosi 5 649 020 256 m^3, a za ležište Gama 4 iznosi 1 573 284 000 m^3.

Međutim, izračunati obujmi opterećeni su određenom nesigurnošću. Jedna od nesigurnosti izračuna obujma ležišta upravo je vezana uz nesigurnosti koja se pojavljuje prilikom kartiranja običnim krigranjem. Metodom se određuje prostorna veza između mjerenih podataka i točke u kojoj se računa procijenjena vrijednost. Već kao prva nesigurnost pojavljuje se variogramska analiza, budući da se variogrami rade uz pomoć računalnih programa, koji zbog interpretacije eksperimentalnih krivulja sadrže određenu nesigurnost. Druga nesigurnost je u jednadžbama same tehnike običnog krigiranja, koja uzima u obzir udaljenost točaka od mjesta procjene te tzv. „lokalnu varijancu“. No, krigiranje najčešće uspješno minimizira tzv. „varijancu krigiranja“, što znači da je razlika između očekivanih i procijenjenih vrijednosti minimalna. Tehnika običnog krigiranja pretpostavlja da lokalna srednja vrijednost može uspješno zamijeniti srednju vrijednost svih podataka, tj. prilikom procjene, *lokalna varijanca* podataka unutar elipsoida pretraživanja zamjenjuje *ukupnu varijancu* ulaznih podataka. Tako je bilo i u ovoj primjeni. Nadalje, nesigurnost je također i u udaljenosti mjerenih podataka od točke procjene, jer s većom udaljenošću raste nesigurnost. Međutim, prilikom procjene svakom se podatku dodaje *težinski koeficijent* (λ) koji govori koliko su točke međusobno zavisne. Nesigurnost se, dakle, smanjuje na način da se veće vrijednosti „λ“ dodjeljuju točkama prostorno bližim točki procjene. Zbroj svih koeficijenata „λ“ je jednak jedinici, a sama tehnika rabi i Lagrangeov multiplikator ili faktor (μ) kojim se unaprjeđuje određivanje težinskih koeficijenata. Općenito, nesigurnost je ovisna i o broj podataka na određenom području, odnosno ona raste s manjim broj podataka. Kako je opisano, tehnika običnog krigiranja pretpostavlja da lokalna srednja vrijednost može uspješno zamijeniti srednju vrijednost svih podataka, tj. prilikom procjene *lokalna varijanca* podataka unutar elipsoida pretraživanja zamjenjuje *ukupnu varijancu* ulaznih podataka. Metoda običnog krigiranja potvrđena je brojnim radovima kao najbolja metoda prikaza prostorne distribucije ležišnih varijabli (MALVIĆ & ĐUREKOVIĆ, 2003; BALIĆ et al., 2008; MALVIĆ, 2008b).

Dobivene vrijednosi količina plina kojeg je moguće uskladištiti opterećene su određenim nesigurnostima koje se pojavljuju zbog korištenja iz literature preuzetih relacija o topljivosti CO_2 u ležišnom fluidu, ali i zbog korištenja jednadžbe stanja realnog plina. Metoda koristi

volumetrijski pristup i podrazumijeva da se ugljikov dioksid otapa u cijelom izračunatom volumenu nafte i slojne vode, bez uzimanja u obzir pojedinih čimbenika, kao što su mehanizmi „uzamčivanja“ utisnutog CO_2, režim iskorištavanja ležišta, pokretljivosti CO_2 u odnosu na naftu i vodu, razlika u gustoći CO_2 i ležišnog fluida, heterogenost i kompresibilnost ležišne stijene, a koji mogu značajno utjecati na konačnu vrijednost izračuna. Bez obzira na navedeno, precizno određeni volumeni ležišta dostupni za utiskivanje CO_2 mogu predstavljati pouzdanu osnovu za procjenu kapaciteta ležišta za skladištenje CO_2.

7.2. Određivanje kapaciteta odabranih naftnih ležišta za skladištenje CO_2 metodom materijalnog uravnoteženja, u okviru potencijalnog projekta geološkog skladištenja, nakon završetka projekta *EOR*

Izračunati obujmi ležišta Gama 3 i Gama 4 dostupni za utiskivanje CO_2 predstavljaju razinu teoretskog kapaciteta. Projekt povećanja iscrpka na polju Ivanić utiskivanjem CO_2 je pokrenut u srpnju 2014. godine. Kroz 25 godina utiskivanja utisnut će se značajne količine CO_2, a zbog geološko-fizikalnih uvjeta u ležištima te prirode plina, u ležištima će trajno ostati „zarobljeno“ nešto više od 50 % utisnutog obujma CO_2. Procjena preostalog kapaciteta ležišta za skladištenje CO_2, nakon završetka *EOR* projekta provedena je korištenjem metode materijalnog uravnoteženja.

Račun materijalnog uravnoteženja pridobivenih fluida i utiskivanog CO_2 predstavlja jednostavan i vrlo praktičan način određivanja obujma CO_2 kojeg je moguće zbrinuti u ležište. Izračun uzima u obzir historijat pridobivanja fluida iz ležišta, kao i svojstva fluida i stijena, a dobiveni podatci su na razini praktičnog kapaciteta. Za potrebe izračuna kapaciteta ležišta „Gama serije“ za skladištenje CO_2 korišten je modul *MBAL* programskog paketa IPM (proizvođač *Petroleum Experts*). Programski paket *IPM* služi za integrirano modeliranje proizvodnih sustava naftnih i plinskih polja i prihvaćen je kao standard u naftnoj industriji. Koristi se kod izradbe modela jedinstvenog proizvodnog sustava, a uključuje opis ponašanja ležišnih fluida, ležišta, vertikalni protok u bušotinama i protok površinskim sabirno-transportnim sustavom. Sastoji se od sljedećih programskih modula:

(a) *PVTp* za karakterizaciju ponašanja ležišnih fluida (izradba PVT modela);

(b) *MBAL* za izradbu dinamičkog modela ležišta, na osnovu analitičkog i grafičkog rješenja jednadžbe materijalnog uravnoteženja, prema kojoj su preostale količine ugljikovodika u ležištu jednake razlici početnih i proizvedenih količina. Simulira dotadašnji tijek iskorištavanja ležišta i predviđa buduću eksploataciju.

(c) *PROSPER* za izradbu sistemske analize pojedinačnih bušotina, odnosno definiranje proizvodnog ponašanja bušotine u dijelu sustava ležište-proizvodni niz;

(d) *GAP* za objedinjavanje ostalih modula i definiranje nadzemnog proizvodnog sustava što uključuje cjevovode i ostale elemente nadzemnog sustava (separatori, kompresori itd.), s ciljem izračunavanja trenutne i buduće proizvodnje sabirnog sustava.

7.2.1. Pregled pridobivenih ležišnih fluida i stanja rezervi na polju Ivanić

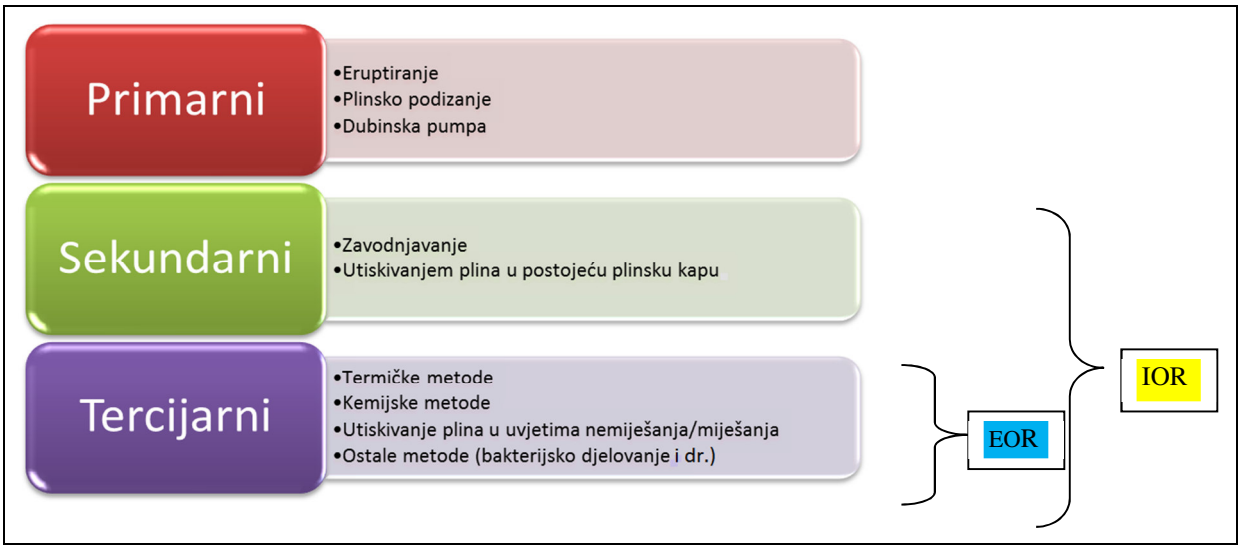
Iskorištavanje ležišta ugljikovodika moguće je promatrati kroz tri faze (***slika 7-5.***): (a) primarnu, (b) sekundarnu i (c) tercijarnu fazu. Primarnu fazu proizvodnje karakterizira istiskivanje nafte na površinu djelovanjem ležišne energije. Zbog razlike tlaka između ležišta (veći tlak) i bušotine (niži tlak) dolazi do pokretanja fluida iz stijene u kanal bušotine. Eksploatacija ugljikovodika odvija se pod utjecajem širenja plina u ležištu i vode izvan ležišta. Crpljenjem ležišnog fluida smanjuje se ležišna energija do trenutka dostizanja granice kada pridobivanje ugljikovodika prirodnom energijom ležišta nije više moguće (SEČEN, 2006).

Utiskivanjem u ležište nekog drugog fluida (utiskivanje vode u vodonosni sloj, tj. zavodnjavanje na vanjskoj granici ležišta ili utiskivanjem plina u postojeću plinsku kapu) tlak ležišta se održava na potrebnoj razini za daljnju eksploataciju. Utisnuti fluid stvara vodene ili plinske zone oko utisne bušotine pa zbog razlike u tlakovima dolazi do njihovog progresivnog širenja, djelotvorno potiskujući naftu prema proizvodnim bušotinama. Kroz nekoliko godina utisnuti fluid dotječe u proizvodnu bušotinu te u ukupno pridobivenom fluidu čini sve veći udio. Iscrpak sekundarnim metodama iznosi do 40 %. Primarnom i sekundarnom fazom moguće je postići iscrpak u rasponu od 15 do 60 % od početnih količina nafte koje se mogu pridobiti iz ležišta.

Nakon primjene konvencionalnih metoda iskorištavanja naftnih ležišta oko 2/3 otkrivenih količina ostaje nepridobivo (SEČEN, 2005). Cijena nafte na tržištu opravdava ulaganja u projekte *IOR* postupaka (poboljšanih metoda iskorištavanja) i *EOR* metoda (metoda povećanja iscrpka). Metodama povećanja iscrpka podržava se ili nadomješta prirodna energija ležišta ili se njima mijenjaju prirodne sile u ležištu, odnosno djeluje na ležišnu sredinu gdje, zbog fizikalno-kemijskih svojstava ležišnog sustava i fluida, odnosa površinskih napetosti između vode, nafte i plina, velikih razlika u njihovim viskoznostima te heterogenosti ležišta, nije moguće ekonomski pridobiti ugljikovodike (SEČEN 2005 i 2006;

GOZALPOUR et al., 2005; AL-JARBA & AL-ANAZI, 2010; ALVARADO & MANRIQUE, 2010; TUNIO et al., 2011).

Tercijarne metode pridobivanja ugljikovodika moguće je podijeliti na termičke, kemijske, utiskivanje plina u uvjetima nemiješanja/miješanja te ostale tercijarne metode pridobivanja ugljikovodika (***slika 7-5.***). Termičkim metodama utiskuju se vrući fluidi ili para u ležište ili spaljuje nafta u sloju sa svrhom sniženja njene viskoznosti. Kemijskim metodama otapanjem raznih kemikalija (surfaktanti, polimeri, površinski aktivne tvari) u utisnutoj vodi, postiže se povećanje njene viskoznosti, smanjenje međufazne napetosti između vode i nafte, kao i promjena močivosti. Utiskivanje plina u uvjetima miješanja uključuje utiskivanje u ležište ugljikovodičnih plinova, ugljikova dioksida te otpadnih plinova koji nastaju u procesu izgaranja. Miješanje utisnutih plinova s ležišnom naftom postiže se pri kritičnim uvjetima tlaka i temperature, čime se postiže bubrenje ležišne nafte, sniženje njene viskoznosti, smanjenje površinskih napetosti između fluida, promjene karaktera močivosti stijene i povoljno fazno ponašanje te na taj način pridonosi boljim protočnim svojstvima nafte u ležištu, što u konačnici pridonosi iscrpku. Utiskivanjem plina moguće je ostvariti približno 50 % iscrpka. Ostalim metodama, poput primjene anaerobnih bakterija, također je moguće potaknuti istiskivanje nafte.



Slika 7-5. *Faze pridobivanja nafte*

Eksploatacija ugljikovodika na polju Ivanić može se pratiti kroz sve tri faze iskorištavanja ležišta. Primarna faza iskorištavanja s dominantnim nepovoljnim utjecajem režima otopljenog plina, započela je u studenom 1963. godine, a 1966. godine doživljava svoj vrhunac. Eksploatacija ugljikovodika na eksploatacijskom polju Ivanić započela je

istovremenim crpljenjem gotovo svih ležišta na svakoj bušotini, što je dopuštalo tek procjenu ostvarenih iscrpaka korištenjem umnoška propusnosti i efektivne debljine za svako otvoreno ležište. Na taj način procijenjeno je da je na kraju primarne faze iscrpak ležišta Gama bio svega 9,2 % (NOVOSEL, 2009).

Metoda zavodnjavanja ležišta primjenjuje se od 1972. godine. Maksimalna proizvodnja postignuta je 1977. godine, dok posljednje razdoblje ove faze karakterizira izrazito visoki udio vode u pridobivenoj kapljevini. Budući da je kroz primarnu i sekundarnu fazu crpljenja ostvaren ukupni iscrpak 36,5 %, odlučeno je o primjeni tercijarne faze iskorištavanja ležišta.

U ***tablici 7-6***. Prikazani su podatci za pojedina ležišta „Gama serije“. ***Tablica 7-7.*** prikazuje godišnji pregled pridobivanja nafte, vode i plina otopljenog u nafti iz eksploatacijskog polja Ivanić do kraja 2012. godine. Iz eksploatacijskog polja Ivanić od 1963. do kraja 2012. godine postignut je iscrpak od 37,37 %. Ukupno je pridobiveno 9 121 655 m^3 nafte i 1 290 840 955 m^3 plina. U 2012. godini nafta se pridobivala iz 40 bušotina. Pregled stanja utvrđenih i pridobivih rezervi nafte i plina otopljenog u nafti i plina u plinskoj kapi na dan 31. prosinca 2012. godine prikazan je u ***tablici 7-8.***

Tablica 7-6. *Podatci za pojedinačna ležišta "Gama serije" (*INA-Industrija nafte d.d., 2011*)*

Interval	**Površina (m^2)**	**Obujam kolektora (m^3)**	**Srednja efektivna debljina (m)**	**Φ**	**S_{oi}**	**B_{oi}**	**Utvrđene rezerve nafte (m^3) KATEGORIJA A**
Gama 2/4	1 555 000	6 812 930	4,38	0,216	0,591	1,330	653 298
Gama 2/3	4 550 000	28 699 200	6,31	0,216	0,617	1,330	2 877 296
Gama 2/2	5 365 000	26 192 500	4,88	0,216	0,720	1,330	3 063 120
Gama 2/1	3 340 000	24 226 900	7,25	0,210	0,734	1,330	2 814 174
Gama3	8 070 000	77 073 300	9,55	0,218	0,736	1,330	9 308 578
Gama4	5 980 000	30 488 800	5,10	0,210	0,739	1,330	3 565 832
							Σ 22 282 298
Gama5	6 385 000	18 200 500	2,85	0,204	0,751	1,313	2 128 600
							Σ 24 410 898

Tablica 7-7. *Pregled pridobivanja nafte, slojne vode i plina otopljenog u nafti eksploatacijskog polja Ivanić (*INA-Industrija nafte d.d., 2011*)*

GOD.	ΔNp m^3/god.	Np m^3	ΔGp m^3/g.	Gp m^3	ΔWp m^3/god.	Wp m^3	fw %	GOR	Broj buš. u radu
Primarna faza razrade									
1963.	7 894	7 849	814 552	814 552			0	103	5
1964.	145 015	152 909	15 583 062	16 397 614	310	310	0,21	107	23
1965.	340 823	493 732	48 152 087	64 549 701	638	948	0,19	141	38
1966.	398 176	891 908	76 398 618	140 948 319	1 396	2344	0,35	192	43
1967.	362 172	1 254 620	82 462 244	223 410 563	1 152	3469	0,32	227	48
1968.	303 609	1 558 229	72 307 305	295 717 868	888	4384	0,29	238	47
1969.	222 103	1 780 332	72 014 403	367 732 211	1 144	5528	0,51	324	42
1970.	189 834	1 970 166	79 770 344	447 502 615	999	6527	0,52	420	40
1971.	169 279	2 139 445	73 146 069	520 648 684	1 028	7555	0,6	432	40
1972.	97 247	2 236 692	32 221 152	552 869 836	590	8145	0,6	331	45
Sekundarna faza razrade									
1972.	6 298	2 299 672	25 673 777	578 543 613	722	8 867	1,13	408	45
1973.	159 805	2 459 477	49 547 340	628 090 953	6 734	15 601	4,04	310	45
1974.	250 004	2 709 481	49 587 022	677 677 975	10 847	26 448	4,16	198	40
1975.	373 041	3 082 522	44 393 616	722 071 589	23 506	49 954	5,93	119	42
1976.	364 306	3 446 828	34 742 791	756 814 380	53 205	103 159	12,74	95	41
1977.	393 176	3 840 004	32 984 846	789 799 226	85 136	188 295	17,8	84	42
1978.	363 831	4 203 835	27 113 981	81 6913 207	122 590	310 885	25,2	75	42
1979.	364 236	4 568 071	25 311 263	842 224 470	114 899	425 784	23,98	69	38
1980.	365 527	4 933 598	24 694 756	866 919 226	150 424	576 208	29,15	68	37
1981.	344 090	5 277 688	29 584 872	896 504 098	157 400	733 608	31,39	86	39
1982.	307 442	5 585 130	28 141 003	924 645 101	167 827	901 435	35,31	92	36
1983.	215 191	5 800 321	19 673 722	944 318 823	146 807	1 048 242	40,55	91	35
1984.	263 786	6 064 107	22 334 799	966 653 622	148 909	1 197 151	36,08	85	41
1985.	263 188	6 327 295	22 449 051	989 102 673	154 455	1 351 606	36,98	85	42
1986.	221 039	6 548 334	19 625 079	1 008 727 752	171 497	1 523 103	43,69	89	45
1987.	226 233	6 774 567	23 036 260	1 031 746 012	204 382	1 727 485	47,46	102	47
1988.	209 734	6 984 301	23 079 774	1 054 843 786	226 859	1 964 344	51,96	110	46
1989.	208 100	7 192 401	24 295 962	1 079 139 748	278 507	2 232 851	57,23	117	46
1990.	200 965	7 393 366	25 619 609	1 104 759 357	329 781	2 562 632	62,14	127	47
1991.	176 673	7 570 039	17 903 433	1 122 662 790	264 122	2 826 754	59,92	101	47
1992.	155 782	7 725 821	15 405 807	1 138 068 597	286 687	3 113 441	64,79	99	47

1993.	143 333	7 869 154	13 151 889	1 151 220 486	297 341	3 410 782	67,47	92	47
1994.	117 950	7 987 104	12 145 475	1 163 365 961	309 103	3 719 885	72,38	103	45
1995.	106 346	8 093 450	12 509 188	1 175 875 149	306 537	4 026 422	74,24	118	46
1996.	91 695	8 185 145	12 373 045	1 188 248 194	326 075	4 353 297	78,09	135	46
1997.	81 637	8 266 782	10 200 810	1 198 449 004	331 881	4 685 178	80,26	125	46
1998.	73 042	8 341 824	9 357 387	1 207 806 391	267 101	4 952 279	78,07	125	41
1999.	73 427	8 415 251	9 207 091	1 217 013 482	325 602	5 277 881	81,6	125	40
2000.	73 559	8 488 810	8 325 405	1 225 338 887	345 505	5 623 386	82,45	113	40
2001.	68 440	8 557 250	7 041 224	1 232 380 111	324 052	5 947 438	82,56	103	39
2002.	67 519	8 624 769	7 245 119	1 239 625 230	374 076	6 321 514	84,71	107	37
2003.	63 283	8 688 052	7 116 549	1 246 741 779	347 143	6 668 657	84,58	112	39
2004.	59 789	8 747 841	6 577 265	1 253 319 044	389 796	7 053 453	86,7	110	38
2005.	55 997	8 803 838	6 973 929	1 260 292 973	364 708	7 423 161	86,69	125	39
2006.	56 179	8 860 017	5 868 078	1 266 161 051	359 822	7 782 983	86,5	104	38
2007.	52 264	8 912 281	5 133 105	1 271 294 156	337 998	8 120 981	86,61	98	40
2008.	46 583	8 958 864	4 774 122	1 276 068 278	401 636	8 522 617	89,61	102	45
2009.	45 609	9 004 473	4 257 995	1 280 326 273	379 670	8 902 287	88,46	93	45
2010.	41 922	9 046 395	3 812 122	1 284 138 395	356 610	9 258 897	89,48	91	44
2011.	39 256	9 085 651	3 427 091	1 287 565 486	352 793	9 611 690	89,99	87	44
2012-	360 04	9 121 665	3 275 469	1290 840 955	341 727	9 953 417	90,47	91	40

Tablica 7-8. *Stanje rezervi nafte, plina i plina u plinskoj kapi na dan 31. prosinca 2010.* (INA-Industrija nafte d.d., 2011)

Rezerve kategorije A (m^3)	**Nafta**	**Plin**	**Plin u plinskoj kapi**
Utvrđene rezerve	24 410 898	1 706 838 296	142 279 000
Pridobive rezerve	10 734 624	1 416 210 986	120 937 150
Ukupno pridobivene količine	9 121 655	1 169 903 805	120 937 150
Preostale utvrđene rezerve	13 676 274	536 934 491	21 341 850
Preostale pridobive rezerve	1 610 969	246 307 181	0

3D seizmika ležišta napravljena je 1998. godine. Obradom seizmičkih podataka dobivene su informacije o debljinama sedimenata, ležišnim karakteristikama i diskontinuitetima. Korelacija propusnosti i poroznosti postavljena je na osnovu brojnih laboratorijskih mjerenja (3 899 za poroznost, 1 744 za horizontalnu propusnost, 1 537 za vertikalnu propusnost) na 28 jezgara. Poroznost je dobivena korelacijom laboratorijskih i karotažnih podataka. Statistički usrednjeni podatci o kapilarnom tlaku su korišteni kao

početna točka u distribuciji zasićenja te su dodatno usklađeni s karotažnim podatcima (*INA-Industrija nafte d.d., 2011*).

Pilot projekt povećanja iscrpka utiskivanjem CO_2 proveden je u periodu od 2003. do 2006. godine. Za projekt su korištene jedna utisna i dvije proizvodne bušotine. Bazirajući se na tom iskustvu napravljen je model visoke rezolucije za usklađivanje s proizvodnim podatcima, ležišnim tlakom i vremenom prodora CO_2, što je rezultiralo izmijenjenom krivuljom relativne propusnosti i omogućilo pretpostavku o značajnije bržem protoku. Opsežnim laboratorijskim istraživanjima određena je termodinamička interakcija utisnutog CO_2 i ležišne nafte, minimalni tlak miješanja CO_2 i nafte (između 190 i 200 bara) te je na uzorcima ležišne stijene potvrđena učinkovitost procesa istiskivanja nafte. Najveće povećanje iscrpka nafte ostvareno je naizmjeničnim utiskivanjem vode i plina (engl. *Water Alternating Gas,* skr. *WAG*).

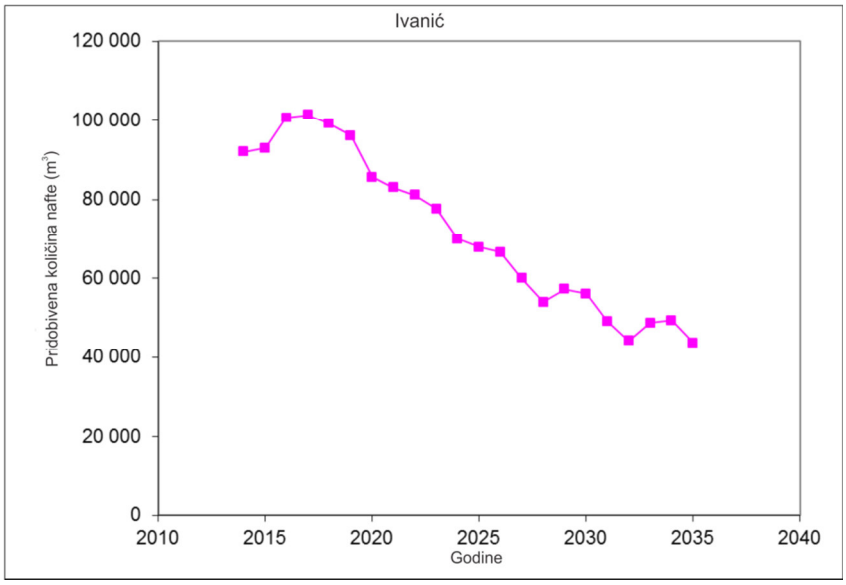
Pilot projekt utiskivanja CO_2 u ležište $Gama_{2/4}$ polja Ivanić započeo je 2001. godine utiskivanjem vode. Krajem 2003. godine započelo je utiskivanje CO_2 u utisnu bušotinu Iva-28. Nakon dva naizmjenična ciklusa utiskivanja vode i CO_2, iz dvije proizvodne bušotine (Iva-11 i Iva-19), eruptivnim je načinom proidobiveno oko 4 400 m^3 nafte (NOVOSEL 2005 i 2009; VRBOŠIĆ et al. 2003). Rezultati su potvrdili djelotvornost CO_2 pri istiskivanju nafte iz naftnih ležišta polja Ivanić i opravdali pokretanje *EOR* projekta.

Osnova za prognozu pridobivanja ugljikovodika iz Gama ležišta eksploatacijskog polja Ivanić utiskivanjem CO_2 bila je numerička simulacija polja (*Ivanić Field Reservoir Study-Tertiary CO_2 Injection*, rujan 2003). Numerička simulacija ležišta $Gama_{2/4}$ predvidjela je pet naizmjeničnih šestomjesečnih ciklusa utiskivanja CO_2 i vode (GORIČNIK & DOMITROVIĆ, 2003; PERIĆ & KOVAČ, 2003). Ekstrapolacija rezultata na cijelu „Gama seriju“ pokazala je kako je naizmjeničnim utiskivanjem CO_2 i vode u 15 utisnih bušotina kroz 25 godina moguće pridobiti 1 500 000 m^3 nafte. To bi se ostvarilo iz ukupno 42 proizvodne bušotine (NOVOSEL, 2009). Uz primjenu *EOR* metode planirano je postići iscrpak od 43,98 % (PERIĆ & KOVAČ, 2003; VRBOŠIĆ et al., 2003; NOVOSEL 2005 i 2009).

U ***tablici 7-9.,*** kao i na ***slici 7-6.*** prikazana je dinamika pridobivanja nafte, plina otopljenog u nafti, vode i utiskivanja vode i CO_2 prema planiranom *WAG* procesu. Prema rezultatima matematičke simulacije, u slučaju primjene zavodnjavanja, moguće je postići dodatni iscrpak od 1,89 %, dok u slučaju primjene *WAG* procesa postiže se dodatni iscrpak od 6,46 %, što znači da kod istiskivanja nafte sa CO_2 očekivano povećanje iscrpka u odnosu na proces zavodnjavanja iznosi 4,57 %. Preostale pridobive rezerve nafte iznose $1{,}58 \cdot 10^6$ m^3, tj. 6,46 % utvrđenih rezervi, a trebale bi se iscrpiti do kraja 2035. godine.

Tablica 7-9. *Prognoza pridobivanja dodatnih količina, ako bi se uz vodu utiskivao i CO_2 u ležišta polja Ivanić (*INA-Industrija nafte d.d., 2011*)*

Godina	N_p m^3/god.	N_g m^3/god.	W_p m^3/god.	N_{CO2} m^3/god.	N_{CO2} t/god.	i_{CO2} m^3/god.	i_w m^3/g.
2014.	92 088	5 462 127	472 683	690 473	1 365	146 000 000	149 104
2015.	92 996	8 108 272	475 154	10 548 728	20 855	146 000 000	146 922
2016.	100 729	11 528 493	450 175	15 999 707	31 631	0	717 986
2017.	101 501	10 643 396	457 030	11 594 704	22 923	0	716 724
2018.	99 215	8 880 950	467 841	11 118 650	21 982	146 000 000	148 528
2019.	96 124	11 224 922	456 686	28 981 378	57 296	146 000 000	149 324
2020.	85 690	14 885 050	439 236	40 566 850	80 201	0	720 324
2021.	83 089	13 250 419	467 415	28 917 381	57 170	0	716 722
2022.	81 179	11 126 594	497 014	24 465 506	48 368	146 000 000	150 100
2023.	77 697	12 063 776	471 558	43 664 824	86 325	146 000 000	152 562
2024.	69 932	13 515 175	424 560	50 497 025	99 833	0	721 908
2025.	67 889	13 391 578	476 447	40 514 322	80 097	0	716 658
2026.	66 566	11 587 224	507 260	35 883 276	70 941	146 000 000	151 474
2027.	60 038	11 411 318	436 514	50 761 982	100 356	146 000 000	155 376
2028,	54 069	11 470 345	380 181	52 579 555	103 950	0	722 850
2029.	57 294	12 459 897	471 500	48 774 903	96 428	0	715 414
2030.	56 159	11 200 038	510 058	42 852 862	84 720	146 000 000	151 476
2031.	49 182	10 183 625	424 130	52 982 475	104 746	146 000 000	156 934
2032.	44 288	9 867 256	366 394	54 182 744	107 119	0	722 850
2033.	48 774	11 022 572	467 070	52 518 828	103 830	0	713 856
2034.	49 428	10 445 207	509 636	48 440 793	95 767	146 000 000	151 474
2035.	43 791	9 347 408	430 494	54 155 992	107 066	146 000 000	158 496
UKUPNO	1 577 718	243 075 642	10 059 036	800 692 958	1 582 970	1752 000 000	9 007 062



Slika 7-6. *Planirano buduće pridobivanje nafte na eksploatacijskom polju Ivanić uz istovremeno utiskivanje vode i CO_2*

Projekt *EOR* je pokrenut u srpnju 2014. godine. Kao izvor CO_2, koristi se CO_2 izdvojen pri obradi prirodnog plina na Objekatima za preradu plina Molve. Postojeći cjevovod od Objekata za preradu plina Molve do Objekata frakcionacije Ivanić-Grad dodatna je pogodnost provođenja projekta. Kroz 25 godina utiskivanja predviđa se da će se ukupno utisnuti $1{,}752 \cdot 10^9$ m^3 CO_2. Zbog geološko-fizikalnih uvjeta u ležištima te prirode plina CO_2, u geološkim formacijama ostat će trajno „zarobljeno“ $0{,}951 \cdot 10^9$ m^3 od ukupno utisnutog obujma CO_2, dok će $0{,}801 \cdot 10^9 \cdot m^3$ biti ponovno proizvedeno u sastavu pridobivenog fluida (***tablica 7-9***).

7.2.2. Procjena obujma CO_2 kojeg je moguće utisnuti u ležišta polja Ivanić u programskom modulu MBAL

PVT model ležišta polja Ivanić konstruiran je pomoću *PVTP* programa, koristeći Peng & Robinsonovu jednadžbu stanja. Ulazni podatci za izradbu PVT modela su labaratorijske analize CO_2 na izlazu iz dehidartora na Objekatima za preradu plina Molve i ležišnog fluida polja Ivanić, uzetog za vrijeme mjerenja bušotine preko visokotlačnog separatora (***tablica 7-10.***).

Tablica 7-10. *Sastav (a) nafte, (b) ležišnog plina i (c) smjese CO_2 (*INA-Industrija nafte d.d., 2007 i 2013*)*

Komponenta	Molni udio (%)
CO_2	0,455
N_2	0,093
C_1	32,751
C_2	3,863
C_3	3,064
C_4	2,791
C_5	4,251
C_6	2,742
C_7	5,523
C_8	5,023
C_9	2,353
C_{10+}	37,091

a)

Komponenta	Molni udio (%)
CO_2	1,480
N_2	1,400
C_1	78,480
C_2	9,100
C_3	5,480
iC_4	0,860
nC_4	1,990
iC_5	0,450
nC_5	0,470
C_{6+}	0,290

b)

Komponena	Molni udio (%)
C1	0,550
C2	0,040
N_2	0,020
CO_2	99,367
H_2S	0,020
H_2O	0,003

c)

U okviru ove disertacije, za svaku komponentu u PVT model je unesena vrijednost kritične temperature, tlaka, kritičnog obujma, molekularne mase i relativne gustoće. Kvalitetno postavljen PVT model nužan je za dobro predviđanje promjena fizikalnih svojstava ležišnog fluida u zavisnosti o tlaku i temperaturi, što je vrlo bitno za daljnji nastavak izradbe modela.

Izračun obujma plina kojeg je moguće utisnuti u ležište pri zadanim uvjetima zasićenja ležišta i u zadanom rasponu tlakova zasniva se na jednadžbi materijalnog uravnoteženja (*Schiltuhuisova* jednadžba). Jednadžba podrazumijeva da je promjena obujma nafte, slobodnog plina i vode u ležištu jednaka nuli. Crpljenjem ležišnog fluida dolazi do smanjenja ležišnog tlaka, a zbog širenja nafte, oslobođenog plina te slobodne vode, kao i plina u plinskoj kapi, dolazi do povećanja obujma pornog prostora. S druge strane, obujam pornog prostora se istovremeno i smanjuje za obujam određen širenjem vezane vode i čestica stijene. Jednadžba materijalnog uravnoteženja zasniva se na sljedećim činjenicama: (a) obujam ležišta je nepromjenjiv, (b) prosječni tlak je raspoređen po cijelom ležištu, (b) PVT odnosi fluida su određeni na originalnim uzorcima, (c) podatci o proizvedenim količinama pojedinih fluida i ležišnim tlakovima su dostupni, (d) zanemaruje se promjena obujma vezane vode i (e) koeficijenta šupljikavosti stijena s promjenom tlaka (SEČEN, 2006). Jednadžba materijalnog uravnoteženja daje omjer razlike proizvedenih fluida i utoka vode te širenja preostalih fluida u ležištu i stijeni (***jednadžba 7.9***).

$$N = \frac{N_p[B_o+(R_p-R_s)B_g+W_pB_w-W_e}{(B_t-B_{ti})+mB_{ti}\left(\frac{B_g}{B_{gi}}-1\right)+(1+m)\,c_e\,\Delta p} \tag{7.9}$$

gdje je:

N *utvrđene geološke rezerve nafte* (m^3),

N_p *ukupno pridobivene količine nafte* (m^3),

W_p *ukupno pridobivene količine vode* (m^3),

W_t *pritok vode iz akvifera u ležišta ugljikovodika* (m^3),

R_p *omjer ukupno pridobivenih količina plina i nafte* $=G_p/N_p$ (m^3/m^3),

G_p *ukupno pridobivene količine plina* (m^3),

R_s *količina plina otopljenog u nafti* (m^3/m^3),

B_{CO2} *obujamski koeficijent za* CO_2 (-),

B_o *obujamski koeficijent za naftu* (-),

B_g *obujamski koeficijent za plin (-),*

B_t *dvofazni (ukupni obujamski koeficijent) (-),*

B_w *obujamski koeficijent za vodu (-),*

m *omjer volumnih dijelova ležišta zasićenih plinom i naftom* $=GB_{gi}/NB_{oi}$ *(-)*

G *utvrđene geološke rezerve plina u plinskoj kapi* (m^3)

C_c *efektivna stlačivost vode i stijene* (bar^{-1})

C_w *stlačivost vode* (bar^{-1})

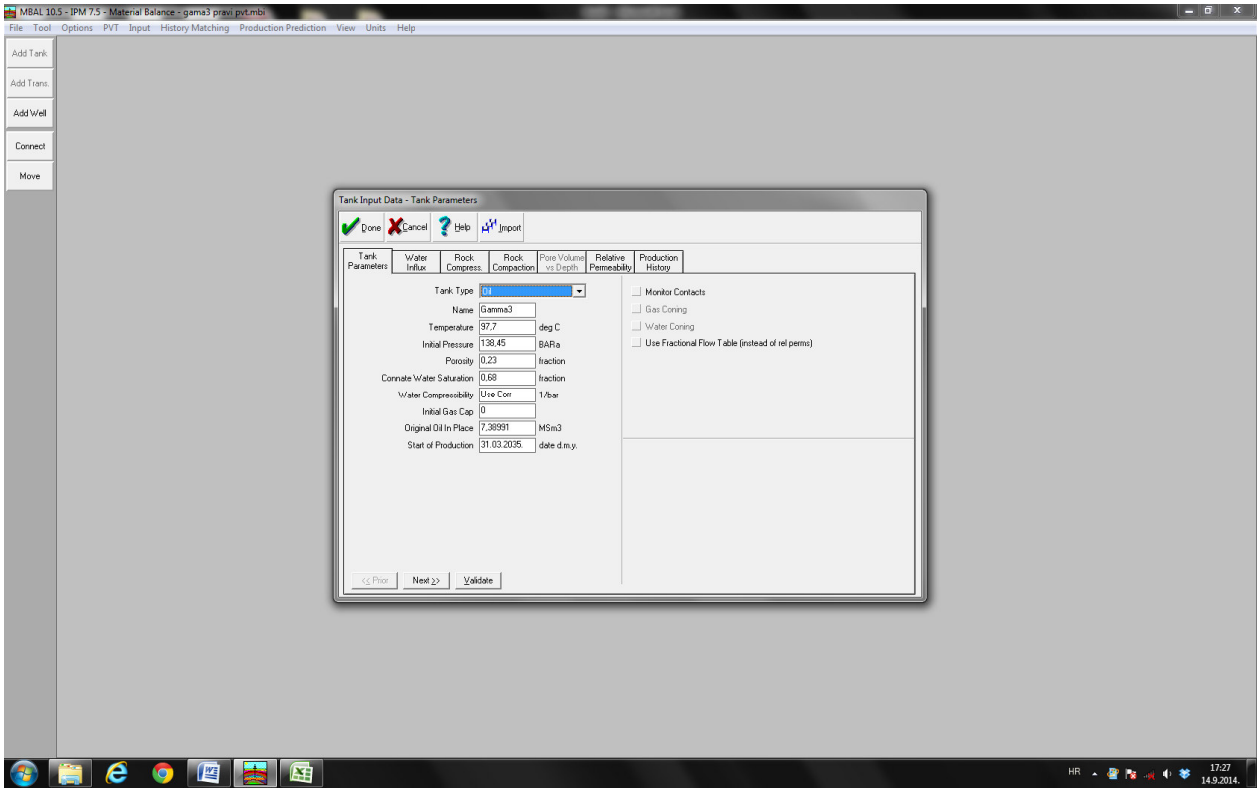
C_f *stlačivost stijene* (bar^{-1})

S_{wi} *početno zasićenje ležišta vodom (%).*

Jednadžba 7.9 obuhvaća sve vrste režima iskorištavanja ležišta. Za režim otopljenog plina jednadžba ima sljedeći oblik (***jednadžba 7.10***):

$$N = \frac{N_p[B_o+(R_p-R_s)B_g}{B_t-B_o} \tag{7.10}$$

Unutar programa *MBAL*, na temelju jednadžbe materijalnog uravnoteženja te primjenom grafičke metode *Havlena Odeh* napravljen je model ležišta Gama 3 i Gama 4, unutar kojeg je obuhvaćen izračun rezervi, te je data procjena daljnjeg ponašanja ležišta. Na ***slici 7-7.*** je prikazan *MBAL* "ekran" za unos ležišnih parametara modela. Svako ležište se u modelu definira unošenjem osnovnih petrofizikalnih parametara (šupljikavosti, zasićenja vodom te početnog tlaka i temperature). Također je potrebno unijeti i podatke o početnim rezervama ugljikovodika, proidobivenim količinama nafte, plina otopljenog u nafti i slojne vode, kao i utisnutim količinama vode i CO_2, datum početka utiskivanja te relativne propusnosti (***tablica 7-11.)***. Kao početni uvjeti preuzeti su uvjeti na završetku *EOR* projekta, određeni numeričkom simulacijom, a simulacija je provedena do visne početnog ležišnog tlaka (184 bar), koji je ujedno i završni tlak u ležištu, odnosno tlak na kraju utiskivanja CO_2 radi njegovog skladištenja. Na temelju raspoloživih saznanja o ležištu, programom se definira i da li će se ležište iskorištavati volumetrijskim ili vodonapornim režimom. U slučaju vodonapornog režima potrebno je, uz sve navedeno, također definirati i parametre akvifera.

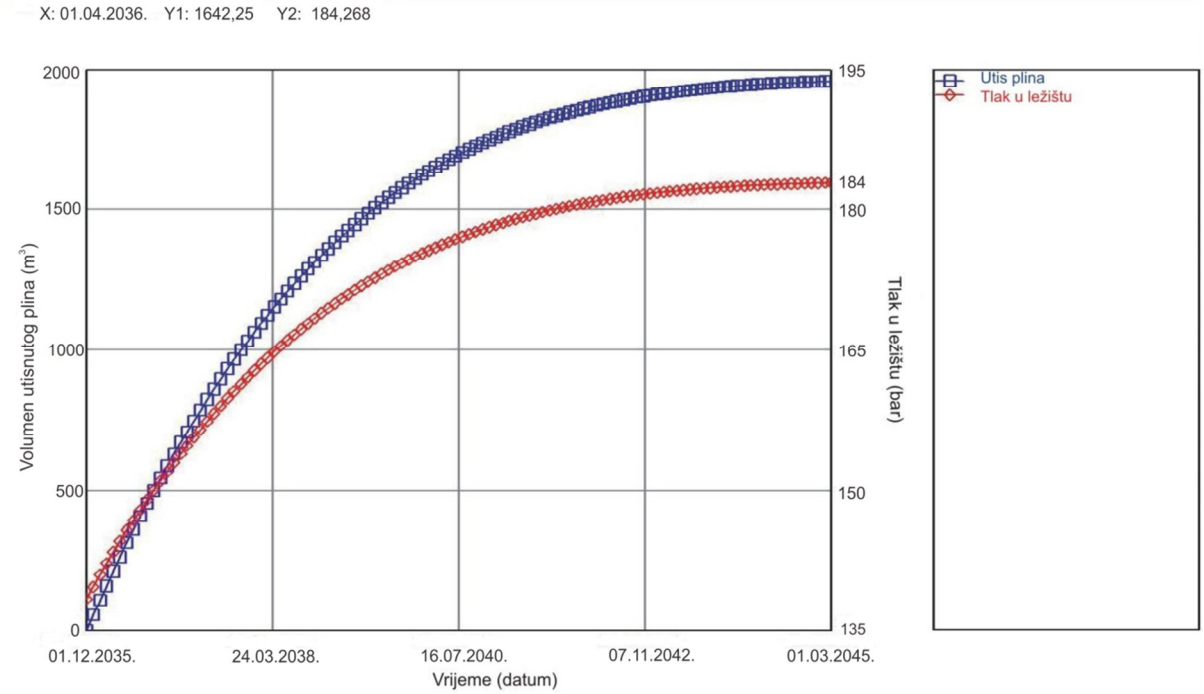


***Slika 7-7**. MBAL sučelje za unos ležišnih parametara modela*

***Tablica 7-11.** Prikaz parametara korištenih u MBAL simulaciji*

Početni tlak u ležištu (tlak na kraju projekta *EOR*) (bar)	138,45
Završni tak u ležištu (bar)	184
Temperatura ležišta (ºC)	97,7
Početne rezerve nafte (m^3)	24 410 898
Početne rezerve plina (m^3)	1 706 838 296
Količina utisnutog CO_2 (m^3)	1752 000 000
Količina pridobivenog CO_2 (m^3)	800 692 958
Količina utisnute vode sekundarnoj fazi iskorištavanja ležišta	21 798 988
Količina utisnute vode u tercijarnoj fazi iskorištavanja ležišta	9 007 062
Količina pridobivene vode u primarnoj i sekundarnoj fazi iskorištavanja ležišta (m^3)	9 953 417
Količina pridobivene vode u tercijarnoj fazi iskorištavanja ležišta (m^3)	10 059 036
Preostale utvrđene rezerve nafte (nakon završetka *EOR* projekta) (m^3)	7 389 912
Preostale utvrđene rezerve plina otopljenog u nafti (nakon završetka *EOR* projekta) (m^3)	169 690 160
Prosječna poroznost (%)	21,8
Datum početka utiskivanja CO_2	1.12.2035.
Datum završetka utiskivanja CO_2	1.3.2045.

Provedenom simulacijom u *MBAL* programu, u rasponu tlakova od tlaka ležišta u trenutku završetku projekta *EOR* (138,45 bar) do početnog ležišnog tlaka (184 bar), dobiveno je da u ležišta polja Ivanić moguće utisnuti dodatnih 1, $95 \cdot 10^9$ m^3 CO_2 u svrhu geološkog skladištenja (***slika 7-8.***). Procjena kapaciteta polja Ivanić za skladištenje CO_2, provedena u okviru projekta *GeoCapacity*, na razini je $2{,}9 \cdot 10^9$ m^3. Međutim, kako je već ranije navedeno, s obzirom na pojednostavljenu metodologiju koja je korištena u toj procjeni, rezultati izračuna metodom materijalnog uravnoteženja dobiveni u ovom poglavlju, svakako su precizniji.



Slika 7-8. *Prikaz količina CO_2 koje je moguće utisnuti u ležišta polja Ivanić nakon završetka projekta EOR, a do vrijednosti početnog ležišnog tlaka*

Rezultati su također uspoređeni sa statičkom procjenom obujma plina kojeg je moguće utisnuti u ležišta polja Ivanić, provedenom u ***poglavlju 7.1.***, kojom je dobiveno da je u dva najznačajnija ležišta polja Ivanić moguće utisnuti $7{,}22 \cdot 10^9$ m^3. Iako su obujmi ležišta dostupni za utiskivanje CO_2 precizno dobiveni tehnikom kartiranja, kojoj je prethodila variogramska analiza podataka, grubost izračuna količina plina kojeg je moguće uskladištiti valja pripisati korištenju relativno nepreciznih relacija o topljivosti CO_2 u ležišnom fluidu, ali i korištenju jednadžbe stanja realnog plina. Korištenje modificiranih jednadžbi stanja plina svakako bi dalo preciznije rezultate.

8. KEMIJSKO VEZIVANJE CO_2 OTAPANJEM I TVORBOM NOVIH MINERALA U LEŽIŠNIM STIJENAMA

Količina plina koju je moguće otopiti u tekućini ovisi o prirodi plina, temperaturi i tlaku. Dobru topljivost pokazuju plinovi koji kemijski reagiraju s tekućinom (amonijak, klorovodik, sumporovodik, sumporov dioksid, ugljikov dioksid). Povećanjem temperature tekućine otapa se manja količina plina. Odnos između količine otopljenog plina i tlaka plina iznad tekućine definira se Henrijevim zakonom:

$$x_i = K_x \cdot p_i \qquad (8.1)$$

gdje je:

p_i parcijalni tlak komponente i iznad otopine (Pa),

x_i molarna koncentracija otopljenog plina (mol/l),

K_x Henryeva konstanta karakteristična za dani plin ili otapalo (l·Pa/mol.

Međutim, Henrijev zakon vrijedi samo za slabo topljive plinove u području niskih parcijalnih tlakova (FILIPOVIĆ & LIPANOVIĆ, 1973). Unutarnja energija nekog sustava (U) uključuje sve moguće oblike energije. Kemijskim reakcijama dolazi do promjene unutarnje energije (ΔU) sustava. Ukoliko je sadržaj energije produkta veći od sadržaja energije reaktanata, reakcijom se oslobađa toplina te se takve reakcije nazivaju egzotermnim reakcijama. Kemijske reakcije kod kojih je sadržaj energije produkta manji od sadržaja energije reaktanata se nazivaju endotermnim reakcijama. Ako se reakcija odvija pri konstantnom obujmu, sustav ne vrši nikakav rad te je promjena unutarnje energije jednaka toplini reakcije:

$$\Delta U = Q_{(V=const.)} \qquad (8.2)$$

gdje je:

U unutarnja energija (J),

Q toplina (J).

Pri konstantnom tlaku, zbog promjene volumena (ΔV) sustav vrši rad protiv tlaka okoline, a promjena unutarnje energije sustava jednaka je zbroju oslobođene ili apsorbirane topline i izvršenog rada ($W<0$).

$$\Delta U = Q_{(p=const.)} + W = Q_{(p=const.)} \cdot p\,\Delta V \qquad (8.3)$$

$$\Delta U + p \,.\, \Delta V = Q_{(p=const.)} = \Delta H \qquad (8.4)$$

gdje je:

ΔU *promjena unutarnje energije (J),*

W *rad (J),*

p *tlak (Pa),*

ΔV *promjena volumena sustava (m^3),*

ΔH *entalpija (J).*

Izraz ΔU+pΔV predstavlja prvi zakon termodinamike, prema kojemu je promjena entalpije stanja sustava (ΔH) jednaka toplini reakcije pri konstantnom tlaku. Prilikom endotermne reakcije pri konstantnom tlaku troši se dio dobivene topline na izvršeni rad i povećanje unutarnje energije sustava te je entalpija produkata reakcije viša od entalpije reaktanata (ΔH>0). Ukoliko je entalpija produkata reakcije niža od entalpije reaktanata (ΔH<0), reakcija je egzotermna. Prema Hesseovom zakonu, prilikom prijelaza kemijskog sustava iz određenog početnog u konačno stanje, apsorbirana, odnosno oslobođena količina topline je ista bez obzira na broj stupnjeva reakcije (FILIPOVIĆ & LIPANOVIĆ, 1973). Entalpija ili toplina stvaranja neke tvari (ΔH) je entalpija reakcije u kojoj ona nastaje iz elementarne tvari u standardnom stanju, uz stehiometrijski koeficijent tvari jednak 1.

Brzina otapanja i iznos otopljenog CO_2 u ležišnom fluidu ovise o tlaku, temperaturi i salinitetu, odnosno količini otopljene soli u vodi. S povećanjem saliniteta vode, pri istoj temperaturi se otapa manja količina CO_2. Smanjenje topljvosti također se događa kod nafti veće gustoće i viskoznosti (SEČEN 2006). Ovisno o tlaku, temperaturi u 1 m^3 nafte može se otopiti do 125 m^3 ugljikova dioksida, pri čemu se obujam poveća za 10 - 40 % (SEČEN, 2006). ***Slika 7-4.*** prikazuje topljivost CO_2 u vodi ovisno o tlaku i temperaturi.

Prema CHADWICK et al. (2008) fizikalno-kemijske reakcije između utisnutog CO_2 i ležišne vode mogu biti u obliku sljedećih reakcija: (a) otapanja (engl. *dissolution reactions*), (b) taloženja (engl. *precipitation reactions*), (c) dehidracije (engl. *dehydration reactions)* i (d) ionske izmjene (engl. *ion-exchange reactions*). Pojedini mehanizmi kemijskog uzamčivanja CO_2 prikazani su u ***tablici 8-1.*** (CZERNICHOWSKI-LAURIOL et al., 2006).

Tablica 8-1. *Mehanizmi kemijskog uzamčivanja CO_2 (CZERNICHOWSKI-LAURIOL et al., 2006)*

„Uzamčivanje“ otapanjem	H_2CO_3
Ionsko „uzamčivanje“	HCO_3^-, Ca HCO_3^-, Ca HCO_3, $NaHCO_3$
Mineralno „uzamčivanje“	$CaCO_3$ (kalcit), $CaMg(CO_3)_2$ (dolomit), $MgCO_3$ (magnezit), $FeCO_3$ (siderit)

8.1. Reakcije CO_2 i ležišne vode

Pri standardnim uvjetima tlaka i temperature, ugljikov dioksid s vodom stvara karbonatnu kiselinu (FILIPOVIĆ & LIPANOVIĆ, 1973), prema sljedećoj reakciji te uz prateće masene i molne količine:

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \tag{8.5}$$

$$M_{CO2} \quad 12{,}01\ g/mol + 2 \cdot 16{,}00\ g/mol = 44{,}01\ g/mol \tag{8.6}$$

$$M_{H2O} \quad 2 \cdot 1{,}007\ g/mol + 16{,}00\ g/mol = 18{,}014\ g/mol \tag{8.7}$$

$$M_{H2CO3} \quad 2 \cdot 1{,}007\ g/mol + 12{,}01\ g/mol + 3 \cdot 16{,}00 = 62{,}024\ g/mol \tag{8.8}$$

Pri atmosferskim uvjetima, brzina odvijanja reakcije nastajanja H_2CO_3 je spora i iz 1 kg vode moguće je dobiti samo 10^{-5} mola H_2CO_3, dok preostali CO_2 ostaje u tekućem stanju CO_2(aq) (KONRAD & BIRD,1995). Topljivost CO_2 u vodi je vrlo osjetljiva na promjene tlaka i temperature. Općenito vrijedi da pri bilo kojoj odabranoj temperaturi topljivost raste s povećanjem tlaka. Pri temperaturama nižim od 100 °C, smanjenjem temperature dolazi do povećanja topljivosti CO_2. Pri višim temperaturama, topljivost je manje osjetljiva na temperaturne promjene. Međutim, iznad tlaka od 200 bar i temperature od 100 °C, topljivost CO_2 u vodi se povećava. Primjerice pri tlaku od 500 bar i temperaturi od 200 °C topljivost CO_2 iznosi 10 % mase fluida (PISTONE et al., 2011). Topljivost CO_2 u vodi obrnuto je proporcionalna povećanju saliniteta (CHANG et al., 1998).

Disocijacijom karbonatne kiseline (H_2CO_3), dolazi do stvaranja bikarbonatnih (HCO_3^-) i karbonatnih iona (CO_3^{2-}). Ove reakcije prikazane su sljedećim kemijskim formulama:

$$H_2CO_3(aq) \rightarrow HCO_3^- + H^+ \tag{8.9}$$

$$HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-} + H^+ \tag{8.10}$$

Karbonatna kiselina pri umjerenim brzinama strujanja otapa karbonate kalcija i magnezija (kalcit i dolomit) i time povećava propusnost takvih ležišta. Pri tomu se odvijaju sljedeće reakcije:

$$H_2CO_3 + CaCO_3 \rightarrow Ca(HCO_3)_2 \quad (8.11)$$

$$H_2CO_3 + MgCO_3 \rightarrow Mg(HCO_3)_2 \quad (8.12)$$

Tako stvoreni hidrogenkarbonati potpuno su topljivi u vodi (FILIPOVIĆ & LIPANOVIĆ, 1973; HERAK, 1990; SEČEN, 2006). Reakcije otopljenih bikarbonata s mineralima kalcija, željeza ili magnezija mogu dovesti do „mineralnog uzamčivanja“ (engl. *mineral trapping*) CO_2, kao što je opisano u *poglavlju 8.2.1.*

Vrijednosti parametara ležišne vode naftno-plinskog polja Ivanić preuzete su iz Elaborata o rezervama ugljikovodika naftno-plinskog polja Ivanić (*INA-Industrija nafte d.d., 2011*). Njihov pregled dan je u ***tablici 8-2.***

Tablica 8-2. *Vrijednosti parametara ležišne vode naftno-plinskog polja Ivanić (INA-Industrija nafte d.d., 2011)*

Obujamska masa ρ_w (kg/m^3)	1 017
Obujamski koeficijent za vodu B_w (m^3/m^3)	1,00
Stišljivost c_w (1/bar)	$4{,}6 \cdot 10^{-5}$
Površinska napetost (10^{-3}N/m)	62,50
Salinitet (g NaCl/l)	23,00
Dinamička viskoznost vode μ_w (mPa·s)	0,35

8.2. Reakcije CO_2 i minerala ležišne stijene

Pohranom CO_2 mehanizmom mineralnog uzamčivanja u iscrpljena naftna i plinska ležišta i duboke ležišne stijene zasićene slanom vodom (sekvestracija mineralnim uzamčivanjem) omogućeno je njegovo trajno skladištenje. Iako su ležišta ugljikovodika u prirodnim uvjetima i procesima skladištila CO_2, kao i ostale fluide, milijunima godina bez značajnih migracija, s obzirom na postojanje minimalnog rizika migracije utisnutog CO_2 izvan nepropusnih granica ležišta, provode se istraživanja na razvijanju procesa njegove mineralizacije.

Kako bi se objasnio mehanizam „mineralnog uzamčivanja“, valja objasniti neke osnove geneze stijena. Naime, trošenje stijena odvija se kroz mehaničko raspadanje stijena i kemijske promjene. Temperaturne promjene, kristalizacija soli ili smrzavanje vode u šupljinama, struja leda, vjetra ili djelovanje organizama mehanizmi su koji utječu na drobljenje stijena, ali bez njihove mineralne promjene. Kemijskim trošenjem, odnosno reakcijom minerala stijena s atmosferskom vodom, CO_2, različitim kiselinama (nitratna, sulfatna, različite organske kiseline) i dr., dolazi do promjene u mineralnom sastavu stijena (HERAK, 1990). Voda uz pomoć karbonatne kiseline tvori s metalima lako topljive karbonate kalcija, magnezija, kalija, natrija. U otopljenom stanju te tvari međusobno reagiraju stvarajući, u određenim uvjetima nove kemogene sedimente. Teže topljivi minerali ulaze u sedimente kao mehanički sastojci. Silikati, kao glavna komponenta litosfere, pri standardnim uvjetima tlaka i temperature pokazuju tek neznatnu topljivost u vodi. Manja količina silikatne tvari prelazi u otopinu i nakon disocijacije ioni se ugrađuju u druge spojeve (npr. minerale glina u humidnoj klimi, laterita u tropskoj i suptropskoj, boksita u širem Sredozemlju). Hidrolizom silikatnih minerala nastaju ioni kalija, natrija, kalcija, magnezija i željeza, koji reagiraju s karbonatnom kiselinom i prelaze u karbonate. Karbonati željeza i mangana mogu oksidirati na način da se poveća valentnost željeza, odnosno mangana (prelaze iz dvovalentog u trovalentno stanje) pa u procesu hidrolize nastaju teško topljivi limonit i psilomelan (HERAK, 1990).

8.2.1. In situ mineralna pohrana CO_2 s primjerima mafitnih i klastičnih stijena

In situ mineralna pohrana CO_2, odnosno pohrana CO_2 u stijeni u koju se utiskuje predstavlja proces kojim se isključivo cilja na postizanje njegove reakcije sa zemnoalkalijskim mineralima (magnezijski ili kalcijski silikatni minerali: olivin, serpentin, volastonit) sadržanim u stijeni, pri čemu dolazi do stvaranja karbonata. Koncept sekvestracije mineralnim uzamčivanjem prvi je razvio SEIFRITZ (1990) identificirajući silikatne (npr. olivin $(Mg,Fe)SiO_4$, serpentin $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$) i bazaltne minerale kao najpogodnije za taj postupak. Reakcija između oksida metala (MO) i CO_2 naziva se karbonizacija i može se izraziti sljedećom jednadžbom (SIPILÄ et al., 2008):

$$MO+CO_2 \leftrightarrow MCO_3 + \text{toplina} \qquad (8.13)$$

Jednadžba 8.13 se odnosi na egzotermne reakcije zemnoalkalijskih minerala i CO_2 koje daju karbonate. Količina oslobođene topline ovisi o sastavu minerala. Za magnezijske ili kalcijske silikatne minerale, pri temperaturi od 298 K, ona redom iznosi: olivin -89 kJ/mol

CO_2, serpentin –64 kJ/ mol CO_2 i volastonit -90 kJ/mol CO_2. Pohrana CO_2 karbonizacijom predstavlja energetski zahtjevan i vremenski dug proces (HANGX & SPIERS, 2009).

Postoji više elemenata koje je moguće karbonizirati, međutim, zemnoalkalijski metali kalcij (Ca) i magnezij (Mg) se zbog njihove zastupljenosti i netopljivosti svrstavaju u najpogodnije elemente. Premda i željezo (Fe) zbog svojih karakteristika predstavlja dobru opciju, budući da je eksploatacijski vrijedan element, njegova upotreba u smislu sekvestracije ne bi se trebala razmatrati (HUIJIGEN & COMANS, 2005). U ***tablici 8-3.*** prikazani su oksidi metala u Zemljinoj kori koji mogu tvoriti karbonate. Minerali koji su bili uključeni u dosadašnja istraživanja u svijetu u svrhu sekvestracije mineralnim uzamčivanjem, a spominju se u istraživačkim radovima između 2005. i 2007. godine prikazani su u ***tablici 8-4***.

Za razliku od drugih procesa pohrane CO_2, procesom mineralizacije postiže se njegova trajna pohrana, bez mogućnosti migriranja iz ležišta.

Tablica 8-3. *Oksidi metala u Zemljinoj kori koji mogu tvoriti karbonate (SINGH, 2009)*

Oksid	**Zastupljenosti u kori (%)**	**Karbonatni oblik**	**Promjena entalpije (kJ/mol)**
SiO_2	59.71	-	-
Al_2O_3	15.41	-	-
CaO	4.90	**$CaCO_3$**	-179
MgO	4.36	**$MgCO_3$**	-118
Na_2O	3.55	**Na_2CO_3**	-322
FeO	3.52	**$FeCO_3$**	-85
K_2O	2.80	**K_2CO_3**	-393.5
Fe_2O_3	2.63	**$FeCO_3$**	112

Tablica 8-4. *Popis minerala koji su bili istraživani kao potencijalni za mineralnu pohranu CO_2 (PENNER et al., 2004, SIPILA et al., 2008)*

MINERALI	FORMULA/SASTAV
Feldspati	$CaAl_2Si_2O_8$
Forsterit	Mg_2SiO_4
Glaukonit	$(K, Na, Ca)_{1,2-2}(Fe^{3+}, Al, Fe^{2+}, Mg)_4$ x $(Si_{7-7,6}Al_{1-1,4}O_{20})(OH)_4\ nH_2O$
Ilmenit	$FeTiO_3$
Magnetit	Fe_3O_4
Olivin	$(Mg, Fe)_2SiO_4$
Opoka	uglavnom $CaCO_3$, SiO_2, hematit i muskovit
Pirokseni	$CaMgSi_2O_6$
Serpentin	$(Mg, Fe)_3Si_2O_5(OH)_4$
Talk	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
Volastonit	$CaSiO_3$
Ca silikat	$CaSiO_3$, Ca_2SiO_4
Enstatit	$MgSiO_3$
Hidromagnezit	$(MgCO_3)_4 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$
Magnezij oksid (periklas)	MgO
Mervinit	$Ca_3Mg(SiO_4)_2$
Magnezijev karbonat trihidrat	$MgCO_3 \cdot 3H_2O$

Procesi mineralizacije mogu biti procesi izravnog vezivanja, koji se odvijaju u jednom koraku te neizravni procesi, kod kojih se prvo izdvajaju kalcij i magnezij iz minerala, a potom dolazi do naknadnog prelaska u karbonate. Prema ZEVENHOVEN et al (2002) za vezivanje CO_2 u karbonate potrebno je između 1,8 t i 3 t minerala/t CO_2, međutim, kao glavni nedostatak ove metode ističu se veliki troškovi i prekomjerna potrošnja energije. Kemizam vezivanja CO_2 moguće je predstaviti sljedećim egzotermalnim reakcijama:

$$aMgO \cdot bSiO_2 \cdot cH_2O\ (s) \rightarrow aMgO\ (s) + bSiO_2\ (s) + cH_2O \text{ (reakcija 1. stupnja)} \quad (8.14)$$

$$MgO + CO_2 \rightarrow MgCO_3 \text{ (reakcija 2. stupnja)} \quad (8.15)$$

Tablica 8-5. prikazuje optimalne uvjete procesa mineralnog vezivanja (GERDEMANN et al., 2007) iz koje je vidljivo kako je za postizanje "razumnog" vremena reakcije i učinkovitosti pretvorbe potreban visoki tlak.

Tablica 8-5. *Procesni uvjeti direktne mineralizacije (ZEVENHOVEN et al., 2007)*

Mineral	**Kemijska formula**	**Temp. [°C]**	**Tlak CO_2 [Pa]**	**Otopina aditiva**	**Prelazak u karbonate nakon 1 h [%]**
Olivin	$(Mg,Fe)_2SiO_4$	185	$150 \cdot 10^5$	0,64M $NaHCO_3$ 1M NaCl	49,5
Volastonit	$CaSiO_3$	100	$40 \cdot 10^5$	voda	81,8
Serpentin	$(Mg, Fe)_3Si_2O_5(OH)_4$	155	$115 \cdot 10^5$	0,64M $NaHCO_3$ 1M NaCl	73,5

Porastom temperature u procesu dolazi do porasta brzine reakcije. Međutim, kako je stabilnost karbonata moguće održati samo do određene temperature (ovisno o tlaku), pri visokim egzotermnim temperaturama za odvijanje dovoljno brze reakcije prelaska u karbonate potrebna je regulacija tlaka. Na primjer, pri tlaku CO_2 od 1 bar, $MgCO_3$ je stabilan do temperatura oko 400 °C, dok je pri tlaku od 35 bar $MgCO_3$ stabilan i do 550 °C (ZEVENHOVEN et al., 2006).

Budući da je za mineralizaciju CO_2 potrebna dostupnost bivalentnih kationa (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}), a bazaltne i peridoditne stijene obiluju mineralima bogatim kalcijem, magnezijem i željezom, one su idealne za mineralnu pohranu. Bazalti su česte stijene u Zemljinoj kori, a s obzirom da su kontinenti uglavnom okruženi masivnim bazaltnim stijenama oceanske kore, brojna smjestišta su potencijalno dostupna za utiskivanje. Prilikom utiskivanja u ležišta CO_2 se otapa u slojnoj vodi snižavajući njezinu pH vrijednost, što dovodi do brojnih kemijskih reakcija, uključujući i otapanje bazalta. Na taj način dolazi do neutralizacije kisele sredine i taloženja stabilnih karbonatnih minerala, a time i do trajnog pohranjivanja utisnutog CO_2. *CarbFix Project* na Islandu predstavlja jedan od najpoznatijih projekata *in-situ* vezivanja CO_2. Osnovni koncept je otapanje CO_2 u slojnoj vodi prije nego je raspršen kao jednofazni fluid unutar šupljikavih prostora bazaltne stijene. Kontakt minerala bazaltnih stijena, odnosno plagioklasa ($(Ca, Na)Al_{1,7}Si_{2.3}O_8$), piroksena ($(Mg,Fe)_2SiO_4$) i olivina ($(Ca,Mg,Fe)_2SiO_3$) te kiselog fluida karakterizira otapanje i ispiranje kationa Ca^{2+}, Mg^{2+} i Fe^{2+} iz matriksa stijene, sukladno prikazanim reakcijama:

$$(Ca, Na)Al_{1,7}Si_{2.3}O_8 + 6.8\ H^+ \rightarrow (Ca^{2+}, Na^+) + 1.7\ Al_3+ + 2.3SiO_{2(aq)} + 3.4\ H_2O_{(l)} \quad (8.16)$$

$$(Mg, Fe)_2SiO_{4(s)} + 4H^+ \rightarrow (Mg, Fe)_2^{+2} + SiO_{2(aq)} + H_2O_{(l)} \quad (8.17)$$

$$(Ca, Mg, Fe)_2SiO_{3(s)} + 2H+ \rightarrow (Ca, Mg, Fe)_2^{+2} + SiO_{2(aq)} + H_2O_{(l)} \quad (8.18)$$

Nakon otapanja, dolazi do povećanja pH vrijednosti fluida u stijeni. Povećava se i koncentracija ispranih kationa. Pri određenoj koncentraciji voda postaje prezasićena s obzirom na sekundarne minerale (kao što su karbonati) pa dolazi do njihovog taloženja, kako pokazuje sljedeća reakcija:

$$(Ca, Mg, Fe)^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow (Ca, Mg, Fe)CO_{3(s)} \quad (8.19)$$

Prema XU et al. (2004) pohrana CO_2 u pješčenjačke slojeve ima za posljedicu stvaranje minerala davsonita ($CaMg_{0,3}Fe_{0,7}(CO_3)_2$) i ankerita ($NaAlCO_3(OH)_2$). Naime, inicijalno dolazi do taloženja siderita, međutim, njegovim kasnijim otapanjem nastaje ankerit. Rezultati numeričkog modeliranja sekvestracije CO_2 u glinovite pješčenjake zasićene slanom vodom pokazali su povećanje kapaciteta dostupnog za njegovo skladištenje u periodu do 40 000 godina, nakon čaga se sekvestracija usporava. Kapacitet skladištenja mehanizmom „mineralnog uzamčivanja“ dosegao je prosječnu vrijednost od 90 kg/m^3. Numerički model utiskivanja čistog CO_2 ili u smjesi sa SO_2 i H_2S rezultirao je stvaranjem koncentričnih zona sekundarnih minerala u prostoru oko utisnih bušotina (XU et al. 2008). Utiskivanjem smjese CO_2 i SO_2 došlo je do stvaranja širih i kiselijih zona, a alternacije su se bitnije razlikovale od onih koje su nastale u slučaju utiskivanja čistog CO_2 ili u kombinaciji s H_2S. Do taloženja karbonata došlo je u perifernoj zoni s nešto višom pH vrijednošću (pH>5), a značajne količine CO_2 su „zarobljene“ u ankerit, davsonit, nešto manje u siderit. Sekundarni sulfati taložili su se u zoni niže pH vrijednosti (pH<5). Većina utisnutog SO_2 transformira se i imobilizira kroz alunit, a nešto manje kroz anhidrit i pirit.

Rezultati su pokazali značajno povećanje poroziteta koje odgovara zoni niske pH vrijednosti, gdje dominira otapanje minerala. Rezultati su također pokazali da nakon sto godina utiskivanjem smjese CO_2 i SO_2, dolazi do povećanja poroznosti (s početne vrijednosti od 30 % na 43 %), dok se u zoni mineralnog uzamčivanja, zbog nastanka sekundarnih karbonata, poroznost smanjila na 28 %.

Prema BAINESU & WORDENU (2004) dodavanje CO_2 čistom kvarcnom pješčenjaku neće rezultirati mineralizacijom, već dolazi do pojave zasićenja vode te potom izdvajanja zasebne plinske faze, ovisno o termodinamičkim odnosima u ležištu. U slučaju deponiranja CO_2 u pješčenjake s karbonatnim vezivom, u odsutnosti alumosilikatnih minerala, dolazi do djelomičnog otapanja, ali ne i vezivanja u nove minerale. Unošenjem CO_2 u pješčenjake koji u svom sastavu sadrže alumosilikate, dolazi do otapanja alumosilkata, a ako silikatni minerali sadrže kalcij, magnezij ili željezo dogodit će se cementacija sekundarnim karbonatima. BAINES & WORDEN (2004) ističu dugotrajnost takvoga procesa u podzemlju.

8.2.2. Razmatranje mogućnosti pohrane CO_2 mineralnim uzamčivanjem u slučaju gornjomiocenskih pješčenjaka Savske depresije

Mineraloški sastav analiziranih sustava gornjeg miocena čine sitno ili srednje zrnati pješčenjaci (dimenzija čestica između 30 i 500 µm) s dominacijom kvarca i tinjaca. Pješčenjaci su uglavnom bez većih umetaka pelitnih čestica ili stijena, poput lapora ili glinjaka. Mineraloški su relativno homogeni, a mjestimično, u prijelaznim litofacijesima mogu sadržavati određene količine kalcitnog veziva i gline. Tipične komponente u sastavu pješčenjaka su kvarc - SiO_2 (40 – 50 %), dolomit - $CaMg(CO_3)_2$ (15 - 25 %), tinjci - K/Na-$Al_2(OH)_2AlSi_3O_{10}$ (10 - 15 %), K-feldspati - $KAlSi_3O_8$ (5 - 10 %), i vezivo (5 – 20 %) (TADEJ et al., 1996 i HUSANOVIĆ et al., 2015). Veličina pora u pješčenjacima je u rasponu od 10 do15 µm, a rijetko doseže i 100 µm. Matriks se sastoji od karbonatno-silikatnog veziva (dolomit, kalcit, sericit i kvarc) s veličinom kristala 5 µm i nešto čestica glina.

Tablica 8-6. *Tipične komponente pješčenjaka Savske depresije (TADEJ et al., 1996)*

Kvarc		SiO_2	40-50 %
Dolomit		$CaMg(CO_3)_2$	15-25 %
Tinjci		$KAl_2(OH)_2AlSi_3O_{10}$	10-15 %
		$NaAl_2(OH)_2AlSi_3O_{10}$	
K-feldspati		$KAlSi_3O_8$	
Vezivo	Dolomit	$CaMg(CO_3)$	5-20 %
	Kalcit	$CaCO_3$	
	Sericit	$Na/KAl_2(OH)_2AlSi_3O_{10}$	
	Kvarc	SiO_2	

U modelu grupe autora CARROLL et al. (2011) razmatrane su sve reaktivne komponente u pješčenjacima pa je tako i dolomiti, kao izvor Ca^{2+} and Mg^{2} razmatran za sekvestraciju. Feldspati se općenito smatraju dostatnim izvorom kationa za proces mineralizacije, premda postoje pojedini primjeri gdje nije došlo do potpune reakcije, stoga ti primjeri potvrđuju osjetljivost procesa na prevladavajuće uvjete u ležištu (KOENEN et al., 2013). S obzirom da udio feldspata u analiziranim stijenama Savske depresije doseže do 10 %, a dolomita čak i do 20 %, pješčenjaci se mogu smatrati potencijalno pogodim za sekvestraciju mineralnim uzamčivanjem.

BAINES & WORDEN (2004) navode da čak i porozni pješčenjaci koji u svom sastavu sadrže reaktivne alumosilikatne minerale, zasićeni s CO_2 prije 8 000 - 100 000 godina danas pokazuju minimalne dokaze sekvestracije mineralnim uzamčivanjem. Budući da sporost procesa nikako ne ide u korist istraživanju, za dobivanje okvirnih podataka o mogućnostima mineralizacije, potrebno je povući paralele s nekim prethodno učinjenim analizama. WILKINSON et al. (2009) u svojoj studiji su analizirali prirodnu podzemnu akumulaciju CO_2 - ležište *Fizzy* u Sjevernom moru, otkrivenu u pješčenjacima grupe *Rotliegend*. Sastav pješčenjaka pojedini parametri ležišta usporedivi su s pješčenjacima Savske depresije, kako slijedi: kvarc 37-60 % nasuprot 40 – 50 %, fragmenti stijena 8 – 20 % i dolomit 1 - 23 % nasuprot sadržaja dolomita i fragmenata stijena u gornjomiocenskim pješčenjacima Savske depresije koji iznosi 15 – 25 %, tinjci 0 % nasuprot 10 % u pječenjacima Savske depresije, K-feldspati 3 - 22 % nasuprot njihovog sadržaja koji se nalazi u pješčenjacima Savske depresije, a iznosi 5 - 10 %. Iako postoje značajne razlike u poroznosti, koja je u rasponu 0 – 13 %, a u ležištima polja Ivanić iznosi oko 20 %, mineralni sastav ležišta, a time i reakcije, kvalitativno su slične i razlikuju se samo u kvantitativnom iznosu. sukladno prikazanome u ***tablici 8-7.***

Tablica 8-7. *Usporedba parametara pješčenjačkih ležišta u Savskoj depresiji i ležišta Fizzy*

Parametri koji se uspoređuju			Pješčenjačka ležišta u Savskoj depresiji	Ležište *Fizzy*
Udio minerala u stijeni (%)	Kvarc	SiO_2	40 - 50	37 - 60
	Fragmenti stijena i dolomit	$CaMg(CO_3)_2$	15 - 25	1 - 23
	Tinjci	$KAl_2(OH)_2AlSi_3O_{10}$ $NaAl_2(OH)_2AlSi_3O_{10}$	10 - 15	0
	K-feldspati	$KAlSi_3O_8$		22
Dubina ležišta (m)			1 600	2 300 – 2 450
Temperatura ležišta ^oC			80 - 85	100
Poroznost ležišta (%)			20	0-13

Dio CO_2 u pješčenjacima trajno će sekvestirati tvoreći karbonate, međutim u slučaju ležišta *Fizzy*, količina CO_2 koji je sekvestrirao u minerale i to davsonit i dolomitni cement je relativno mala (0,5 - 30 %) s većom vjerojatnošću da je točan podatak bliži donjoj granici od 0,5 % (WILKINSON et al., 2009 i LU et al., 2011). Koristeći analogiju sastava stijena, dubine (2 300 – 2 450 m nasuprot 1 600 m) i temperature (80 - 85 ^oC nasuprot 100 ^oC), također je moguće zaključiti o postotku ukupno utisnutog CO_2 koji će sudjelovati u procesu pohrane mineralnim uzamčivanjem u slučaju razmatranih ležišta Savske depresije i taj iznos može biti tek nekoliko postotaka.

S druge strane, prisutnost velikih količina klorita i glaukonita u pješčenjacima može fiksirati značajne količine CO_2 u čvrsto stanje, međutim u analiziranom podzemlju nisu utvrđeni navedeni minerali, nego ih se može pronaći u pješčenjacima gornjeg badena.

Općenito, pješčenjaci koji u svom sastavu imaju kvarc, dolomit i K-feldspat, kao što je to slučaj u gornjomiocenskim pješčenjacima Savske depresije, mogu se smatrati povoljnim za laboratorijsko testiranje postupka mineralizacije te na taj način određivanje njihovog teoretskog obujma koji bi sudjelovao u reakciji kod stvarnoga utiskivanja. To posebice vrijedi s obzirom na činjenicu da udio alumosilikatnih minerala u takvim pješčenjacima može doseći i 25 %. Međutim, pješčenjaci nemaju značajan kapacitet vezivanja CO_2 zbog nedostatka

zemnoalkalijskih metala (Ca^{2+} i Mg^{2+}) u formama prirodnih minerala (kao što su olivin, serpentin i volastonit) i/ili općenito fragmenata mafitnih stijena (bazalt, serpentinit).

Nadalje, karbonatne komponente u analiziranim pješčenjacima uglavnom se otapaju nakon utiskivanja CO_2. Stoga pohrana i formiranje sekundarnih minerala nisu mogući u nekom značajnijem obujmu (HUSANOVIĆ et al., 2015). Može se pretpostaviti da bi udio ukupno utisnutog CO_2 koji bi mogao biti trajno pohranjen u analiziranim pješčenjacima Savske depresije, mogao dosegnuti nekoliko postotaka ukupnog obujma stijene.

Budući da popis reaktivnih minerala u pješčenjacima uključuje i brojne minerale glina, poput anortita, zeolita, smektita i drugih, to znači da mineralna pohrana može biti i aktivan proces u prijelaznim litofacijesima poput laporovitih ili glinovitih pješčenjaka te siltita. Nabrojane tipove stijena obilježava još uvijek efektivna propusnost za fluide (posebno plin), ali također i puno minerala gline. Takvi prijelazni litofacijesi su vrlo često i prostorno produženi u gornjomiocenske naslage Savske depresije.

Izrađena analiza mineralne pohrane rezultat je istraživanja provedenog u okviru izrade diplomskog rada i ove disertacije (HUSANOVIĆ et al., 2015). Rezultati istraživanja su prikazani u radu naslova „*Prospects for CO_2 carbonation and storage in Upper Miocene sandstone of Sava Depression in Croatia*“, čiji su autor Ena Husanović, Karolina Novak, prof. dr. sc. Tomislav Malvić, dr. sc. Kristina Novak Zelenika i prof. dr. sc. Josipa Velić. Rad je prihvaćen za objavljivanje u časopisu *Geological Quarterly*.

Konačni odgovor o količinama CO_2 koje bi se mogle ugraditi u jedinice obujma stijene tvoreći karbonatne minerale može se dobiti tek nakon laboratorijskih ispitivanja i praćenja kretanja fluida u pješčenjačkim ležištima zasićenim s CO_2.

9. OČUVANJE GEOLOŠKOG SKLADIŠTA UGLJIKOVA DIOKSIDA

Geološka vjerojatnosti (engl. *Probability of Success*, skr. *POS*) u istraživanju i razradi ležišta nafte i plina znači određivanje vjerojatnosti otkrića ležišta ugljikovodika prije bušenja na odabranom smjestištu. Ekvivalent ovom pojmu je pojam „rizika“ nekoga događaja unutar naftno-plinskog sustava. Procjena geološkog rizika uobičajena je praksa, a deterministički pristup predstavlja najbrži i najlakši način za ocjenu postojećeg ili novog smjestišta, posebno u zonama gdje postoji tablica vjerojatnosti pojedinih geoloških događaja temeljena na ranijim rezultatima i iskustvu. Kvaliteta procjene, naravno, ovisi o kvaliteti geoloških podataka. Za izračun geološke vjerojatnosti očuvanja ležišta zasićenog CO_2 primijenjena je metodologija autora MALVIĆ (2003) te MALVIĆ & RUSAN (2009).

Procjena rizika migracije CO_2 iz ležišta u koje je utisnut, zasniva se na utvrđivanju potencijalnih putova migracije (rasjedi, pukotine, bušotine). Putovi migracije CO_2 kroz bušotinu, rasjede i pukotine nisu bili predmet ove disertacije pa će se u ovom poglavlju dati samo teorijske osnove očuvanja integriteta bušotine te očuvanja mehaničke stabilnosti ležišta u kojeg se utiskuje CO_2 i izolatorskih stijena. U disertaciji je izrađena procjena rizika migracije kroz izolatorske (krovinske) stijene naftno-plinskog sustava u koji je utisnut CO_2, a koji je prethodno bio zasićen s naftom i/ili ugljikovodičnim plinom (najčešće metanom). Kako je veličina molekula CO_2 i CH_4 približno jednaka, za određivanje vjerojatnosti zadržavanja CO_2 u ležištu korištena je metodologija za ocjenu mogućnosti migracije CH_4 kroz iste izolatorske stijene.

9.1. Procjena geološke vjerojatnosti očuvanja gornjomiocenskih ležišta polja Ivanić zasićenih CO_2

Metoda procjene geološke vjerojatnosti postojanja ležišta (MALVIĆ, 2003; MALVIĆ & RUSAN, 2009; VRBANAC et al., 2010 b, *ĐUREKOVIĆ et al., 2006*) je testirana na području Bjelovarske subdepresije, čija geološka slika obuhvaća sve potrebne geološke kategorije kojima se može definirati naftno-plinski sustav. Rezerve, definirane kao pridobiva količina ugljikovodika (HYNE, 1991), klasificiraju se kao „dokazane“ (engl. *proven*), „vjerojatne“ (engl. *probable*) i „moguće“ (engl. *possible*). Dokazane rezerve jasno su definirane bušenjem i obilježene geološkom vjerojatnošću postojanja od 90 %. Stoga se označavaju kao P90 (engl. *probability that at least 90 % recoverable reserves from reservoir volume will be recovered*), a prema hrvatskoj klasifikaciji približno bi odgovarale kategorijama A i B (sukladno *Pravilniku o prikupljanju podataka, načinu evidentiranja i*

utvrđivanja rezervi mineralnih sirovina te o izradi bilance tih rezervi, „Narodne novine“ br. 48/92 i 60/92). Dokazane razrađene rezerve (engl. *proven developed reserves*) su ekonomski pridobive iz postojećih bušotina postojećom tehnologijom. Dokazane nerazrađene rezerve (engl. *proven undeveloped reserves*) predstavljaju pridobive rezerve, moguće ekonomski isplative, iz postojećih bušotina, uz uvjet produljenja kanala ili njihova dodatnog opremanja. Vjerojatne ili perspektivne rezerve (engl. *probable or prospective reserves*) klasificirane su na temelju geološkog postojanja ležišta, potvrđenog bušenjem, uz vjerojatnost da će barem 50 % viđenoga iscrpka biti ostvareno. Prema hrvatskoj klasifikaciji rezerve označene P50 približno bi odgovarale kategorijama C_1 i C_2. Moguće rezerve (engl. *possible reserves*) procijenjene su uz vjerojatnost pridobivosti najmanje 25 % označenih količina ugljikovodika, a odgovarale bi kategorijama D_1 i D_2 prema hrvatskom propisu.

Sve opisane rezerve procjenjuju se geološkom vjerojatnošću njihova postojanja. Naravno, one „dokazane“ imat će takvu vjerojatnosti vrlo visoku (blizu 1,0), a one „moguće“ odgovarajuće nisku (često u HPBS-u ispod 0,3). Svaka geološka kategorija sastoji se od niza geoloških događaja (ponekad razvrstanih u podkategorije). Odabirom odgovarajućih događaja koji ocrtavaju promatrani naftno-plinski sustav, te njihovim množenjem, dolazi se do vjerojatnosti da je ispunjena pojedina kategorija. Ako ona sa sigurnošću postoji, njezina vjerojatnost je 1,0, a ako ne postoji, tada je ona 0,0. Već jedna nepostojeća vjerojatnost dovoljna je da se izračun *POS*-a prekida, jer će iznositi uvijek 0, pa je u metodologiji koja je razvijena za hrvatski dio Panonskog bazenskog sustava ona postavljena na 0,05, kako ne bi došlo do množenja s 0. Prema tome algoritmu svi geološki događaji unutar kategorije su uvijek razvrstani u pet vjerojatnosnih razreda, približno ocrtavajući siguran događaj (1,0), vrlo vjerojatan (0,75), vjerojatan (0,5), malo vjerojatan (0,25) te najvjerojatnije nepostojeći, tj. neutvrđen (0,05) kako je to prikazano u ***tablici 9-1.*** (ĐUREKOVIĆ et al. 2006 i MALVIĆ & RUSAN, 2009).

Tablica 9-1. *Klasifikacija za opisivanje geoloških događaja*

1,00	Siguran događaj (u izvorniku engl. *Proven*)
0,75	Vrlo vjerojatan događaj (engl. *Highly reliable Prediction*)
0,50	Vjerojatan događaj (engl. *Fairly reliable prediction*)
0,25	Malo vjerojatan događaj (u izvorniku engl. *Unreliable prediction*)
0,05	Nemoguć događaj (engl. *Missing/Undefined parameter*)

Prema metodologiji koju je predložio WHITE (1993), MALVIĆ (2003) također odabire pet geoloških kategorija za procjenu unutar hrvatskog dijela Panonskog bazenskog sustava i to**:**. (a) *Zamka (*engl. *Trap*), (b) *Ležište* (engl. *Reservoir*), (c) *Matične stijene* (engl. S*ource rock*), (d) *Migracija* (*Migration*) i (e) *Očuvanje ugljikovodika* (engl. *HC preservation*), a vjerojatnost svake kategorije izračunava se kao umnožak nezavisnih vjerojatnosti pojedinih podkategorija iz ranije opisanih pet vrijednosti. Odabirom vjerojatnosti 0,05 za nemoguć događaj sprječava se da, u slučaju nedovoljnoga broja podataka, kategorija koju nije moguće pouzdano procijeniti, ne onemogućuje procjenu vrlo rizičnih, istraživačkih lokaliteta s jednom ili niti jednom bušotinom, gdje ne postoji mogućnost odredbe migracije ili zrelosti matičnih stijena, no moguće je regionalnom analogijom promišljati o ležištu.

9.1.1. Kategorija zamke

Kategorija zamke je definirana kao zatvorena geološka struktura, "pozitivna" s obzirom na nakupljanje ugljikovodika mehanizmom gravitacijskog izdvajanja. Podkategorije i vjerojatnosti *Zamke* prikazane su u ***tablici 9-2.*** Ukupna vjerojatnost kategorije dobiva se sljedećim umnoškom:

$$p(\text{zamke}) = [p(\text{strukturne zamke ili } p(\text{stratigrafske zamke})] \cdot p(\text{izolatora}) \qquad (9.1)$$

Ležišta polja Ivanić karakterizira struktura brahiantiklinale pa odabrana vrijednost vjerojatnosti podkategorije „Strukturna zamka" iznosi 1,0. Odabrana vrijednost vjerojatnosti podkategorije „Kvaliteta izolatorskih stijena" također je 1,0, budući da je riječ o laporima regionalno dokazanim bušotinama (***tablica 9-2.***).

Tablica 9-2. *Podkategorije i vjerojatnosti zamke*

Zamka	**Strukturna zamka**	**Stratigrafska ili kombinirana zamka**	**Kvaliteta izolatorskih stijena**
1,0	Antiklinala i zamka tipa „buried hill"	Algalni greben	Regionalno dokazana nepropusna krovina
0,75	Rasjednuta antiklinala	Pješčenjak koji isklinjava	Stijene bez ležišnih karakteristika
0,50	Strukturni nos zatvoren rasjedom	Sedimenti izmijenjeni dijagenezom	Stijene propusne za plin
0,25	Bilo koja pozitivna rasjednuta struktura, čiji rubovi nisu strogo određeni	Promjena petrofizikalnih svojstava (glina, različiti facijesi)	Propusne stijene s lokalno povećanim udjelom silta/gline
0,05	Nedefinirana struktura	Nedefinirana stratigrafija	Nedefinirane pokrovne stijene

9.1.2. Kategorija ležišta

Kategorija ležišta definirana je vrstom stijene i vrijednošću poroznosti (***tablica 9-3.***). Umnožak tih podkategorija određuje vjerojatnost postojanja ležišta:

p(ležišta)=p(vrsta ležišta) · p(iznosa poroznosti) (9.2)

Ležišta „serije Gama“ su kvarcno-tinjčasti pješčenjaci širokog bočnoga rasprostiranja pa je za vjerojatnosti podkategorije uzeta vrijednost 1. Definiranje petrofizikalnih pokazatelja ležišta kao što su poroznost i zasićenje vodom za polje Ivanić, temeljeno je na karotažnim mjerenjima te analizama uzoraka ležišnih stijena. U „Gama seriji“ tijekom izradba kanala bušotina jezgrovano je 28 bušotina. Prosječna poroznost ležišta „Gama serije“ iznosi 21,8 % pa je dodijeljena vrijednost vjerojatnosti za podkategoriju *Iznos poroznosti* jednaka 1,0.

Tablica 9-3. *Podkategorije i vjerojatnosti ležišta*

Ležište	Vrsta ležišta	Iznos poroznosti
1,0	Pješčenjak, čisti, lateralnog rasprostiranja. Podina: granit, gnajs, gabro; Dolomit sa sekundarnom poroznošću, algalni grebeni sa značajnom sekundarnom poroznošćunastalu okršavanjem ili zbog izloženosti drugim subarealnim procesima.	Primarna poroznost >15 %; Sekundarna poroznost >5 %
0,75	Pješčenjaci, bogati siltom i glinom. Podina sa sekundarnom poroznošću, ograničenog rasprostiranja. Algalni grebeni ispunjeni skeletnim ostatcima, muljem ili marinskim cementom.	Primarna poroznost 5-15 %; Sekundarna poroznost 1-5 %
0,50	Pješčenjaci sa značajnim udjelom silta/glina ograničenog rasprostiranja.	Primarna poroznost< 10 %; Propusnost < $1x10^{-3}$ μm^2
0,25	Podinske stijene slabe sekundarne poroznosti i ograničenog rasprostiranja	Sekundarna poroznost < 1 %
0,5	Nedefinirana vrsta ležišta	Nedefinirana vrijednost poroznosti

9.1.3. Kategorija matičnih stijena

Matične stijene su izvor ugljikovodika, a obuhvaćaju pelitne sedimente s povećanim sadržajem organske tvari (od 0,5 % naviše). Procjena matičnih stijena ovisi o vrijednostima podkategorija *Vrsti matičnih stijena*, *Zrelosti* te I*zvoru podataka.* Ukupna vjerojatnost kategorije dobiva se kao sljedeći umnožak:

p(matičnih stijena) = p(matičnih facijesa) · p(zrelosti) · p(kvalitete izvora podataka) (9.3)

Kategoriju matičnih stijena kod izračuna vjerojatnosti očuvanja ležišta zasićenog s CO_2 ne treba procjenjivati, jer te stijene nemaju nikakvu važnost u nastanku toga plina (eventualno imaju određenu ulogu u kasnim razdobljima metageneze, no ti slučajevi nemaju važnost u HPBS-u). S obzirom da se radi o geološkoj vjerojatnosti očuvanja ležišta zasićenog CO_2, uloga matičnih stijena zamjenjuje se s izvorom dobave CO_2 te sustavom kaptiranja, transporta i utiskivanja CO_2 u ležište.

9.1.4. Kategorija migracije

Migracija predstavlja mehanički proces kretanja fluida u podzemlju od matičnih do ležišnih stijena, tj. put od mjesta nastanka do akumulacije. Vjerojatnost raznih mogućnosti migracije, uključujući geološke događaje kroz pojavu ugljikovodika, poziciju zamke te vrijeme migracije. Vjerojatnost kategorije izražava se kao:

p(migracije)=p(pojave ugljikovod.) · p(postojanja zamke) · p(pravog vr. događaja) (9.4)

Slično kao za prethodnu kategoriju, vjerojatnost ove kategorije također se ne računa u slučaju izračuna vjerojatnosti očuvanja ležišta zasićenog s CO_2, budući da je migracija ostvarena utiskivanjem CO_2 u ležište.

9.1.5. Kategorija očuvanja ugljikovodika

Očuvanje ugljikovodika uključuje definiciju tlaka ležišta te aktivnosti vode zasićene kisikom (***tablica 9-4.***). Vjerojatnost očuvanja računa se na način:

p(očuvanja)=p(tlaka ležišta) · p(aktivnosti slojne vode) (9.5)

Tablica 9-4. *Podkategorije i vjerojatnosti očuvanja ugljikovodika*

Očuvanje ugljikovodika	Tlak ležišta	Aktivnost slojne vode
1,0	Viši od hidrostatskog	Akvifer je miran
0,75	Približno hidrostatski	Akvifer je aktivan
0,50	Manji od hidrostatskog	Akvifer je infiltriran iz susjednih formacija
0,25		Akvifer je infiltriran s površine
0,05		

Srednja apsolutna dubina ležišta „Gama serije“ iznosi 1 580 m. Početni ležišni tlak iznosi 184 bara, a ležišna temperatura 97,7 ºC. Budući da je početni ležišni tlak viši od hidrostatskog, vjerojatnost podkategorije tlak ležišta određena je na 1,0.

9.1.6. Konačni izračun vjerojatnosti očuvanja ležišta zasićenog s CO_2

Gore opisani umnožak svih kategorija može se dodatno provjeriti i otežati (umanjiti) varijablom nazvanom koeficijent kvalitete seizmičkih i proizvodnih podataka (engl. *weighting of seismic and production data quality*), koju su, kao dodatnu provjeru rezultata opisane metode, predložili MALVIĆ i RUSAN (2009). No, ovdje je odabrana vrijednost 1,0 što znači da nije umanjen rezultat tablice.

Nadalje, izračun geološke vjerojatnost očuvanja ležišta ugljikovodika zasićenih s ugljikovim dioksidom koristeći prethodno opisane geološke kategorije, podkategorije i geološke događaje mogu se jednostavno izračunati uporabom javno dostupnih programa u *Excel*™ i *Access*™ obliku. Obrazac je prikazan u ***Prilogu 1***.

S ciljem pojednostavljenja postupka načinjena je *Access*™ baza povezana s računalnim programom *GeoProb Modelling 2.0*. Program je napisan u programskom jeziku *Delphi*™, a sadrži tri zapisa:

- *Geo.exe* – samostalna aplikacija (*.exe file*),
- *Geo.mdb – Microsoft Office Access* aplikacija,
- *GeoProb.hlp* – kratak *WindowsTM help* zapis (uključuje i *GeoProb 1.0.cnt* zapis).

Program je moguće pokrenuti na bilo kojem računalu pod *Windows* okruženjem. Otvaranjem izbornika (***Prilog 2***) izabiremo pojedinačnu kategoriju, a unutar svake od njih također odabiremo pripadajući geološki događaj, čime svaka kategorije dobiva odgovarajuću vjerojatnost. One se nalaze u *Access*™ bazi (*Geo.mdb* zapis) iz koje program učitava geološke događaje i pripadajuće vjerojatnosti. U *Geo.mdb* zapisu su nabrojani svi geološki događaji prikazani u *Excel*™ ***tablici 9-1.*** Ponavljanjem postupka za svih pet kategorija program izračunava ukupnu geološku vjerojatnost.

Sukladno stavovima iznesenim ranije za kategorije odabrane su sljedeće podkategorije i pripadajuće vjerojatnosti prikazane u ***tablici 9-5.***

Tablica 9-5. *Odabrane vrijednosti vjerojatnosti podkategorija za pojedine kategorije za ležišta „Gama serije“ naftno-plinskog polja Ivanić*

Kategorija	**Podkategorija**	**Vjerojatnost podkategorije**	**Vjerojatnost kategorije**
Zamka	Strukturna zamka	1,0	1,0
	Kvaliteta izolatorskih stijena	1,0	
Ležište	Vrsta ležišta	1,0	1,0
	Iznos poroznosti	1,0	
Očuvanje ugljikovodika	Tlak ležišta	1,0	1,0

Rezultati izračuna vjerojatnosti očuvanja ležišta „Gama serije“ polja Ivanić upućuju na siguran događaj (izračunata vrijednost iznosi 1,00). Dobivena vrijednost je očekivana budući da je riječ o postojećem ležištu ugljikovodika. Kako je molekula CO_2 veća od molekule CH_4, izvodi se zaključak o očuvanju ležišta „Gama serije“ polja Ivanić zasićenih s CO_2, barem na istoj vremenskoj skali na kojoj su do danas opstala ležišta ugljikovodika u analiziranom polju. Ujedno je metoda preslikavanja geološke prošlosti u budućnost regionalno najsigurnija i empirijski dokazana kroz geološku povijest, a glede trajnosti geoloških struktura, brzine taloženja pojedinačnih litoloških jedinica i trajnosti pojedinačnih petrofizikalnih svojstava, poput propusnosti pelitnih taložina.

9.2. Mehanička stabilnost krovinskog izolatora

Kod geološkog skladištenja CO_2 temperatura predstavlja važan čimbenik jer ona značajno utječe na fizikalna svojstva fluida i interakciju sustava CO_2-ležišni fluid-stijena pa tako i na mehanizme "uzamčivanja" CO_2, ali i sigurnost njegovog skladištenja. Prema BACHU & ADAMS (2003) i nekim drugim autorima (DOUGHTY & PRUESS, 2004 i BRADSHAW et al., 2007), za učinkovito skladištenje CO_2 uvjeti tlaka i temperature trebaju biti u superkritičnom području, stoga su se dosadašnji modeli istraživanja, uglavnom, odnosili na izotermalne simulacije i rijetko su proučavali učinke nastale zbog temperaturne razlike utisnutog i ležišnog fluida (PRUESS & GARCÍA 2002; XU et al. 2004; GHANBARI et al. 2006; LIU et al. 2011; LI et al. 2013). BIELINSKI et al. (2008) su proveli neizotermalnu višefaznu numeričku simulaciju, kako bi procijenili toplinski učinak za vrijeme utiskivanja CO_2, a u svojim modelima koriste temperaturu višu od temperature ležišta. Predložili su mjerenje temperature na mjernim bušotinama s ciljem praćenja širenje oblaka utisnutog CO_2. U svrhu istraživanja procesa koji se događaju pri utiskivanju superkritičnog CO_2 u duboke ležišne stijene zasićene slanom slojnom vodom, HAN et al. (2010) su postavili 1-D radijalni model, u kojemu su koristili istu te višu temperaturu od temperature ležišne stijene. Neizotermalni procesi su uključili Joule-Thomsonov proces hlađenja, isparavanje i egzotermno otapanje CO_2. U nastavku istraživanja, HAN et al. (2012.) su objavili rad u kojemu koriste 2-D radijalni simetrični model za istraživanje ponašanja utisnutog CO_2, s time da su u modelu koristili temperaturu utiskivanja CO_2 jednaku temperaturi ležišta. Učinke temperature na toplinske procese pratili su smanjivanjem temperature utiskivanja, od početnih 41,67 °C do 36,67 °C. ANDRE et al. (2010) izradili su numeričku simulaciju za istraživanje utjecaja temperature utiskivanja na kemijsku reaktivnost CO_2, utiskivanjem CO_2 u ležište pri temperaturama nižim od temperature ležišta.

Međutim, VILARRASA et al. (2013) smatraju da je utiskivanje CO_2 u tekućem stanju (hladni CO_2) povoljnije za njegovo skladištenje od utiskivanja u superkritičom stanju. Razne studije simulacija bušotinske dinamike pokazuju da temperatura utisnutog fluida na dnu bušotine može odstupati od temperature ležišta (PAN et al, 2003; LU & CONNELL 2008; RUAN et al. 2013). Ukoliko je CO_2 hladniji od ležišta u koje se utiskuje (što je slučaj pri velikim brzinama utiskivanja), dolazi do kontrakcije stijene te se promjene stanja naprezanja približavaju uvjetima loma (SEGALL & FITZGERALD, 1998 i PATERSON et al., 2008). Premda se u već nekoliko ranije učinjenih studija predlagalo utiskivanje hladnog CO_2 kao učinkovitiju opciju skladištenja (RAYWARD-SMITH & WOODS, 2011 i SILVA et al.,

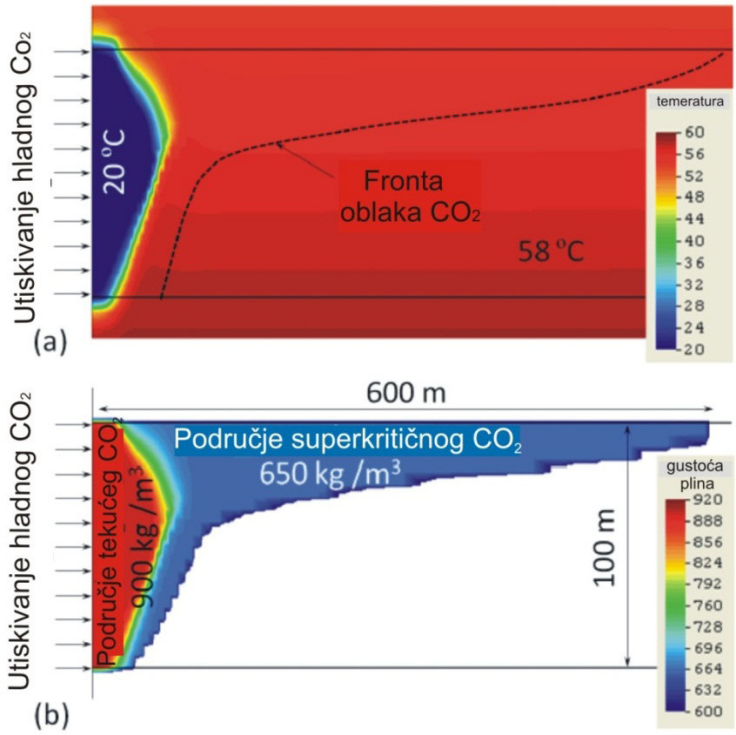
2011), u studijama nisu uzeti u obzir termo-hidromehanički učinci, svojstveni utiskivanju hladnog fluida.

VILARRASA et al. (2013) su analizira utiskivanje hladnog CO_2 u duboke slojeve zasićene slanom slojnom vodom s aspekta energetske učinkovitosti i mehaničke stabilnosti pokrovnih izolatorskih stijena, u okviru projektiranja testnog utiskivanja (pilot projekt *Hontomín*, Burgos, Španjolska) tekućeg CO_2. Korištenjem metode konačnih elemenata (engl. *finite element numerical code CODE_BRIGHT*) analizirali su promjene toplinskog naprezanja prouzročene utiskivanjem hladnog CO_2 te njihov utjecaj na stabilnost stijena (ležišnih vapnenaca i izolatorskih laporovitih stijena). Utiskivanje CO_2 u tekućem stanju smatraju pogodnijim od njegovog utiskivanja u superkritičnom stanju iz nekoliko razloga: (a) smanjenje potrošnje energije, (b) isključuje upotrebu kompresora, (c) utiskivanje tekućeg CO_2 zahtijeva manji rad na ušću bušotine za postizanje uvjeta utiskivanja s obzirom da je stlačivost tekućeg CO_2 znatno niža, (d) budući da je tekući CO_2 gušći od superkritičnog, za istu masu utisnutog CO_2, kod utiskivanja tekuće faze istisnut će se manji obujam ležišnog fluida, što pretpostavlja i niži tlak istiskivanja ležišnog fluida i (e) poboljšava se mehanička stabilnost izolatora.

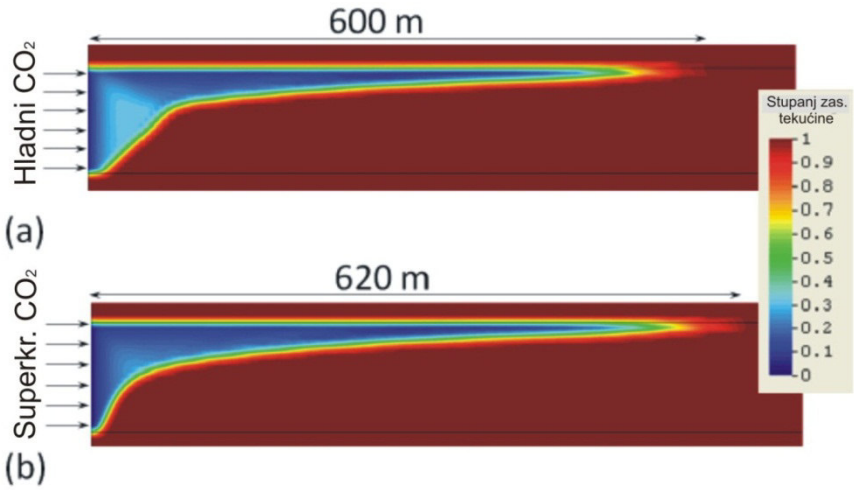
U svom istraživanju VILARRASA et al. (2013) su uzeli u obzir dva slučaja utiskivanja: (a) utiskivanje hladnog CO_2 u tekućem stanju (pri 20 ºC) i (b) utiskivanje superkritičnog fluida, kada je utisnuti CO_2 u toplinskoj ravnoteži s ležišnim fluidom (56 ºC). Utisnuti CO_2 inicijalno se udaljava od bušotine u radijalnom smjeru te se pod utjecajem sile uzgona istovremeno počinje gibati prema gore, sve dok ne dosegne izolatorsku krovinu, gdje se nakuplja te nastavlja bočnu migraciju. Na tom putu određena količina CO_2 se otapa u slojnoj vodi.

Na temperaturnu distribuciju oblaka utisnutog superkritičnog CO_2 utječu različiti procesi interakcije između: (a) toplijeg CO_2 pri dnu sloja, koji putuje prema gore, uzduž fronte napredovanja, (b) hladnije slane vode koja se giba prema dolje uzduž fronte napredovanja, (c) CO_2, koji se hladi zbog Joule-Thompson-ovog učinka i (d) porast temperature zbog egzotermne reakcije otapanja CO_2 (d). Ukupan rezultat ovih procesa je lagani porast temperature u zoni superkritičnog CO_2 (***slika 9-1.***). Utiskivanjem hladnog CO_2, oko utisne bušotine nastaje zona hladnog fluida, koja je gušća i viskoznija, a po veličini znatno manja od zone koju stvara oblak CO_2 kod izotermalnog utiskivanja. Udaljavanjem od utisne bušotine, hladni CO_2 se zagrijava sve dok se ne postigne stanje toplinske ravnoteže s

ležišnom stijenom zasićenom slojnom vodom (superkritični uvjeti). Dok u zoni superkritičnog CO_2 dominiraju sile uzgona, u zoni utisnutog tekućeg CO_2 dominiraju viskozne sile, što dovodi do pojave strme fronte tekućeg CO_2 (***slika 9-1.***). ***Slika 9-2.*** prikazuje širenje oblaka CO_2 godinu dana nakon utiskivanja hladnog i superkritičnog CO_2 (***9-2. a*** i ***b***).



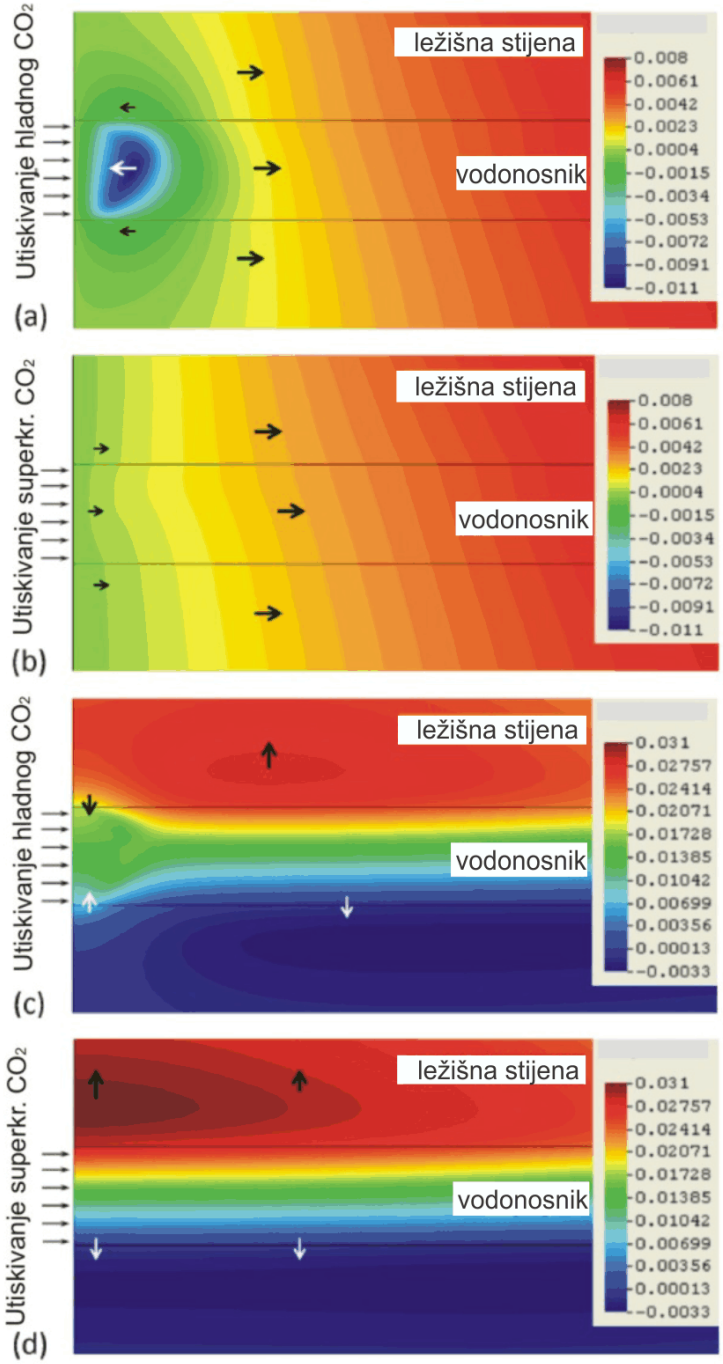
Slika 9-1. *(a) Temperatura i (b) Gustoća CO_2 nakon jedne godine utiskivanja 1Mt tekućeg CO_2 (VILARRASA et al., 2013)*



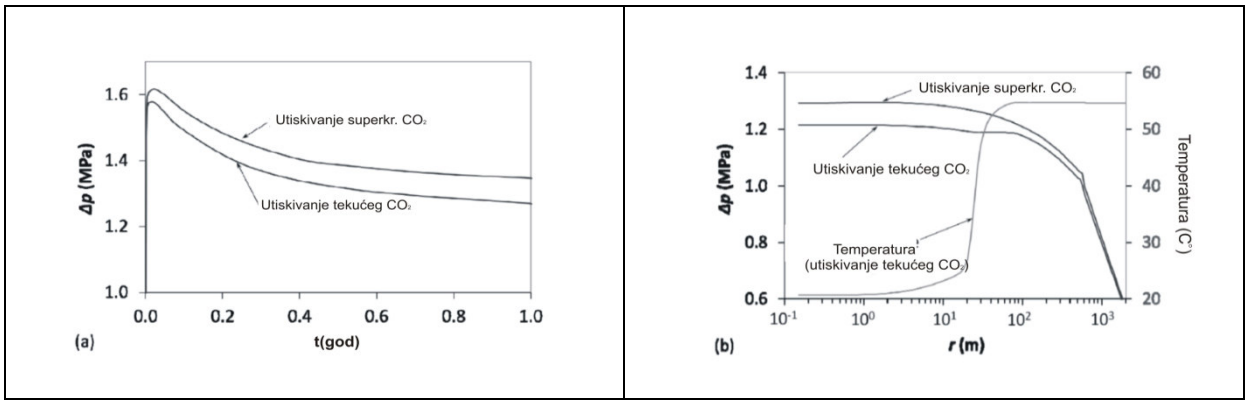
Slika 9-2*. Oblak CO_2 nakon jedne godine utiskivanja 1Mt (a) hladnog i (b) superkritičnog CO_2 (VILARRASA et al., 2013)*

Porast pornog tlaka i/ili temperature dovodi do širenja poroznog medija (stijene) te posljedično do povećanja horizontalnog naprezanja, zbog bočnog ograničenja ležišne stijene zasićene slanom slojnom vodom, koje se suprotstavlja induciranoj ekspanziji. Utiskivanje superkritičnog CO_2 „odgurava“ ležišnu stijenu od utisne bušotine i uzrokuje njeno vertikalno širenje, gurajući prema gore krovinski izolator, odnosno prema dolje podinski izolator (***slike 9-3. b*** i ***9-3. d***).

Smanjenje temperature izazva kontrakcije poroznog medija, što se odražava u horizontalnim i vertikalnim pomacima. U blizini utisne bušotine u koju se utiskuje hladni CO_2, pokrovna izolatorska stijena se pomiče prema dolje, a podinski izolator prema gore, dok se ležišna stijena pomiče prema utisnoj bušotini, što dovodi do smanjena horizontalnog naprezanja (***slike 9-3. c*** i ***slika 9-3. a***). Toplinski učinci se događaju u blizini utisne bušotine, a na određenoj udaljenosti od utisne bušotine, gdje vladaju superkritični uvjeti, ležišna stijena se širi u vertikalnom i horizontalnom smjeru, kao posljedica primjene tlaka istiskivanja ležišnog fluida (***slika 9-3. c***). Budući da je distribucija tlaka fluida vrlo slična kod slučaja utiskivanja tekućeg i superkritičnog CO_2, razlike u ponašanju (pomacima ležišne stijene i izolatora) rezultat su isključivo toplinskih efekata (***slika 9-4. a*** i ***b***).



Slika 9-3. *Horizontalni pomak jednu godinu nakon utiskivanja 1 Mt CO_2 (a) u tekućem i (b) superkritičnom stanju te vertikalni pomak za (c) tekući i (d) superkritični CO_2 (VILARRASA et al., 2013)*



Slika 9-4. *Raspodjela tlaka u dubokoj ležišnoj stijeni zasićenoj slojnom vodom (a) u periodu od jedne godine nakon utiskivanja te (b) na određenoj udaljenosti od utisne bušotine (VILARRASA et al., 2013)*

RUTQVIST et al. (2011) i RUTQVIST (2012) su pokazali da utiskivanje CO_2 pri nižim temperaturama potiče mikroseizmičke događaje. U okolici utisne bušotine dolazi do povećanja mobiliziranog kuta unutarnjeg trenja, smicanja fraktura i posljedično povećanja injektivnosti ležišta, ali istodobno se ne ugrožava mehanička stabilnost pokrovnih izolatorskih stijena.

Uz pretpostavku elastičnog ponašanja medija i da tlačne deformacije imaju pozitivan predznak (koristi se linearna toplinska elastičnost), elastična deformacija ovisi o ukupnom naprezanju, tlaku i temperaturi (BIOT, 1956):

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \frac{1+\upsilon}{E}\sigma - \frac{3\upsilon}{E} \cdot \sigma_m \cdot I - \frac{1-2\upsilon}{E} \cdot \sigma \cdot \Delta p \cdot I - \alpha_T \cdot \Delta T \cdot I \qquad (9.6)$$

$$\sigma_m = \frac{\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z}{3} \qquad (9.7)$$

gdje je:

$\boldsymbol{\varepsilon}$ *tenzor deformacija (-),*

$\boldsymbol{\sigma}$ *tenzor naprezanja (-),*

υ *Poissonov koeficijent (-),*

E *Youngov modul elastičnosti (Pa, N/m^2),*

σ_m *prosječno naprezanje (Pa, N/m^2),*

I *matrica identiteta (-),*

α_T *koeficijent toplinskog širenja (K^{-1}),*

Δp *promjena tlaka (Pa),*

ΔT *promjena temperature (K).*

Ako se pretpostavi izotropna promjena naprezanja s promjenom temperature, moguće ju je izračunati prema sljedećim jednadžbama:

$$\Delta\sigma_v = \frac{E}{1-2\upsilon} \cdot \alpha_T \cdot \Delta T \tag{9.8}$$

$$\Delta\sigma_h = \frac{1-2\upsilon}{1-\upsilon} \cdot \Delta p + \frac{E}{1-2\upsilon} \cdot \alpha_T \cdot \Delta T \tag{9.9}$$

gdje je:

$\Delta\sigma_v$ *promjena vertikalnog naprezanja (Pa, N/m^2),*

$\Delta\sigma_h$ *promjena horizontalnog naprezanja (Pa, N/m^2).*

Kako bi se odredila stabilnost pukotine, potrebno je definirati kriterije loma. *Mohr-Coulombov* zakon loma, modificiran prema Terzaghiu, definira posmičnu čvrstoću (τ_f) prema izrazu:

$$\tau_f = c' + \sigma'_n tg\boldsymbol{\varphi}' \tag{9.10}$$

gdje je:

τ_f *posmično naprezanje (čvrstoća) (Pa, N/m^2),*

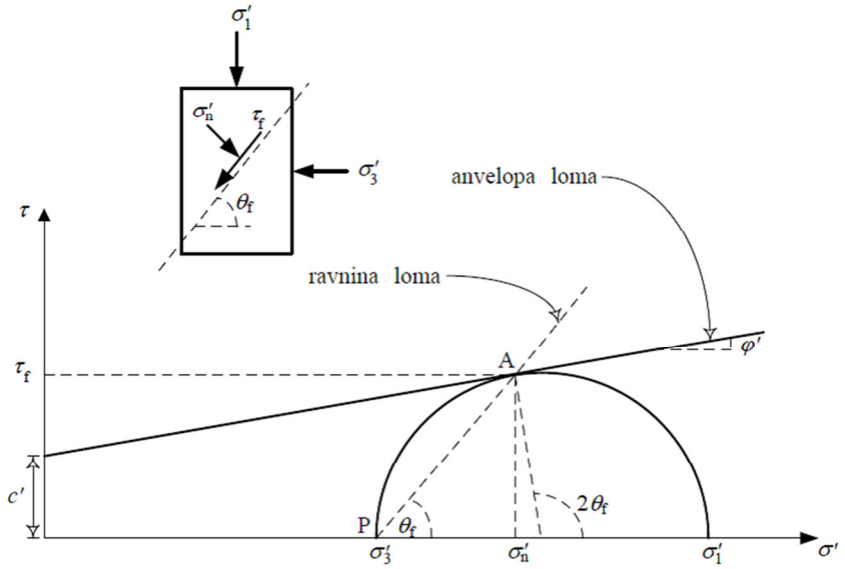
c' *efektivna kohezija (Pa, N/m^2),*

σ'_n *normalno efektivno naprezanje (Pa, N/m^2),*

$\boldsymbol{\varphi}'$ *kut unutarnjeg trenja (°).*

τ_f predstavlja maksimalno posmično naprezanje koje medij može podnijeti bez loma pod normalnim naprezanjem. Parametri c' i σ_n' su efektivni parametri (posmične) čvrstoće. Efektivna naprezanja predstavljaju razliku ukupnog naprezanja i pornog tlaka. Predstavljaju onaj dio naprezanja koji se odnosi na čvrste čestice. Normalno efektivno naprezanje (σ'_n) djeluje na istu ravninu kao i posmično naprezanje (τ_f) , koja se naziva ravninom loma (***slika 9-5.***). ***Jednadžba 9.10*** definira pravac-anvelopu loma, gdje c' predstavlja odsječak na ordinati, dok je $\boldsymbol{\varphi}'$ kut kojeg taj pravac zatvara s horizontalom. Lom nastupa kada Mohrova kružnica naprezanja tangira anvelopu loma (***slika 9-5.)***. Na mjestima gdje kružnica siječe apscisu (točke σ_3' i σ_1') očitavaju se glavna efektivna naprezanja pri lomu. Veće glavno efektivno naprezanje σ_1' djeluje na horizontalnu površinu uzorka, a manje glavno efektivno naprezanje

σ_3' djeluje na vertikalnu površinu uzorka. Na ovim su ravninama posmična naprezanja nula i to su glavne ravnine naprezanja (MAKSIMOVIĆ, 2005).



Slika 9-5. *Stanje loma prikazano Mohrovom kružnicom (MAKSIMOVIĆ, 2005)*

Pol Mohrove kružnice je jedinstvena točka na Mohrovoj kružnici naprezanja. Svaki pravac kroz pol Mohrove kružnice siječe Mohrovu kružnicu u točki koja definira stanje naprezanja na ravninu u uzorku, paralelnu s tim pravcem. Pravac kroz pol Mohrove kružnice i točku A, u kojoj kružnica tangira anavelopu loma, nalazi se pod nagibom θ_f u odnosu na horizontalu. Točka A definira naprezanja (σ_n i τ_f) koja djeluju na ravninu pod nagibom θ_f u uzorku. Ordinata točke A predstavlja posmičnu čvrstoću τ_f , a ravnina na koju djeluje τ_f, pod nagibom θ_f u odnosu na horizontalu, naziva se ravnina loma. Sve dok stanja naprezanja padaju unutar anvelope loma, medij se nalazi u elastičnom području. Ako stanja dodiruju anvelopu loma, dolazi do pojave mikroseizmičkih učinaka u stijeni.

Uz pretpostavku osnosimetričnog početnog stanja naprezanja, horizontalno efektivno naprezanje računa se prema izrazu (***jednadžba 9.11***; ***slika 9-6***.):

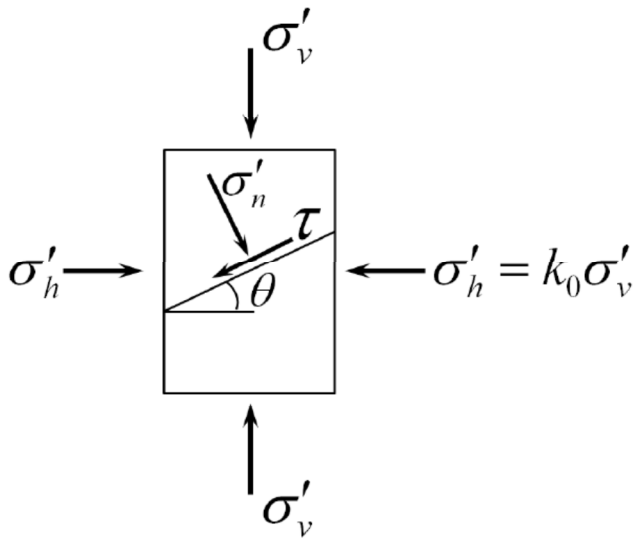
$$\sigma_h' = k_0 \cdot \sigma_v' \tag{9.11}$$

gdje je:

σ_h' *horizontalno efektivno naprezanje (Pa, N/m^2)*

k_0 *koeficijent bočnog naprezanja (-),*

$\sigma_{v'}$ *vertikalno efektivno naprezanje (Pa, N/m^2).*



Slika 9-6. *Fraktura u poroznom mediju kod osno-simetričnog stanja naprezanja (VILARRASA et al., 2013)*

Mobilizairani kut unutarnjeg trenja je mjera stanja pukotine u odnosu na granično stanje pri slomu. Što je mobilizirani kut unutarnjeg trenja bliži aktualnom kut unutarnjeg trenja, pukotina je bliže stanju loma. Ako se pretpostavi postojanje pukotine, koja se nalazi u prostoru pod kutem θ prema horizontali (***slika 9-7.***), mobilizirani kut unutarnjeg trenja moguće je izračunati iz ***jednadžbe 9.6*** i to na način da se uzmu u obzir promjene naprezanja prouzročene promjenama tlaka i temperature u normalnom efektivnom naprezanju i posmičnom naprezanju, prema sljedećem izrazu (RUTQVIST et al., 2008; VILARRASA et al., 2013):

$$tan\varphi_{mob} = \frac{0{,}5[\sigma_{v0}(1-k_0)-(1-2v)(1-v)\Delta p]\sin 2\theta}{\sigma'_{v0}[1-(1-k_0)sin^2\theta]+[(1-2v)(1-v)sin^2\theta-1]\Delta p+E/(1-2v)\alpha_T\Delta T} \quad (9.12)$$

gdje je:

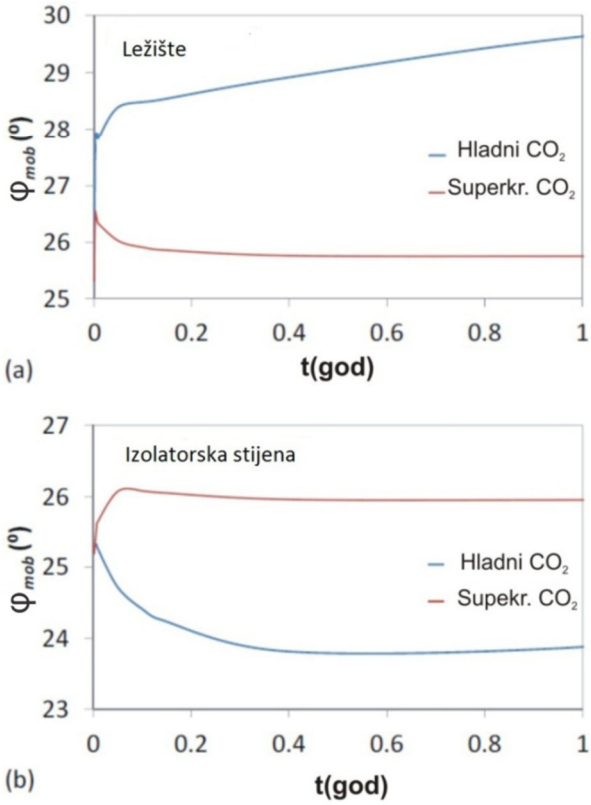
φ'_{mob} *mobilizirani kut unutarnjeg trenja (°),*

σ'_{v0} *vertikalno naprezanje prije nastale promjene pornog tlaka i temperature (Pa, N/m^2),*

θ *kut nagiba pukotine prema horizontali (°).*

Prema VILLARASA et al. (2013), kada se utiskuje hladni CO_2, s vremenom dolazi do povećanja mobiliziranog kuta unutarnjeg trenja u ležištu, za razliku od slučaja izotermalnog

utiskivanja, gdje se mobilizirani kut unutarnjeg trenja povećava na početku utiskivanja i s vremenom postaje konstantan (***slika 9-7. a***). Razvoj mobiliziranog kuta unutarnjeg trenja oprečan je u slučaju izolatorskih stijena (***slika 9-7. b***).



Slika 9-7. *Razvoj mobiliziranog kuta unutarnjeg trenja kada se utiskuje hladni i superkritični CO_2, pri utiskivanju 1 Mt/god (a) u ležištu i (b) u pokrovnoj izolatorskoj stijeni, na udaljenosti 3m od utisne bušotine i 5 m ispod izolatorske stijene (VILARRASA et al., 2013)*

Koristeći Mohrove kružnice, može se pokazati ovisnost kritičnog kuta nagiba i kuta unutarnjeg trenja prema sljedećim jednadžbama:

$$\theta_{cr} = \frac{\pi}{4} + \frac{\varphi\prime}{2}; \qquad \text{ako je } k_0<1 \tag{9.13}$$

$$\theta_{cr} = \frac{\pi}{4} - \frac{\varphi\prime}{2}; \qquad \text{ako je } k_0>1 \tag{9.14}$$

gdje je:

θ_{cr} *kritični kut nagiba pukotine (°),*

$\boldsymbol{\varphi'}$ *efektivni kut unutarnjeg trenja (°).*

Uz pretpostavku da postoji pukotina pod kritičnim kutem nagiba, tlak koji će prouzročiti lom iznosi (VILARRASA et al., 2013):

$$\frac{\Delta p}{\sigma'_{v0}} = \frac{2(1-\upsilon)}{1-2\upsilon-sin\varphi'}[1 - 0{,}5(1+k_0)(1+sin\varphi') - \frac{E}{(1-2\upsilon)\sigma'_{v0}} \propto_T \Delta T sin\varphi'] \quad (9.15)$$

ako je: $k_0 < 1 - \frac{1-2\upsilon\Delta p}{1-\upsilon\ \sigma'_{v0}}$

$$\frac{\Delta p}{\sigma'_{v0}} = \frac{2(1-\upsilon)}{1-2\upsilon+sin\varphi'}[1 - 0{,}5(1+k_0)(1-sin\varphi') + \frac{E}{(1-2\upsilon)\sigma'_{v0}} \propto_T \Delta T sin\varphi'] \quad (9.16)$$

ako je $k_0 > 1 - \frac{1-2\upsilon\Delta p}{1-\upsilon\ \sigma'_{v0}}$

gdje je:

σ'_{v0} vertikalno naprezanje prije nastale promjene pornog tlaka i temperature (Pa, N/m^2)

Dakle, temperaturnu promjenu koja će dovesti do loma pukotina za zadani kut unutarnjeg trenja, dubinu, koeficijent bočnog naprezanja i tlak, moguće je izračunati prema sljedećem izrazu (VILARRASA et al, 2013):

$$\Delta T = \frac{(1-2\upsilon)\sigma'_{v0}}{E\alpha_T \sin\varphi'}[1 - 0{,}5(1+k_0)(1+sin\emptyset') - \frac{1-2\upsilon-sin\varphi'\Delta p}{2(1-\upsilon)\sigma'_{v0}}] \quad (9.17)$$

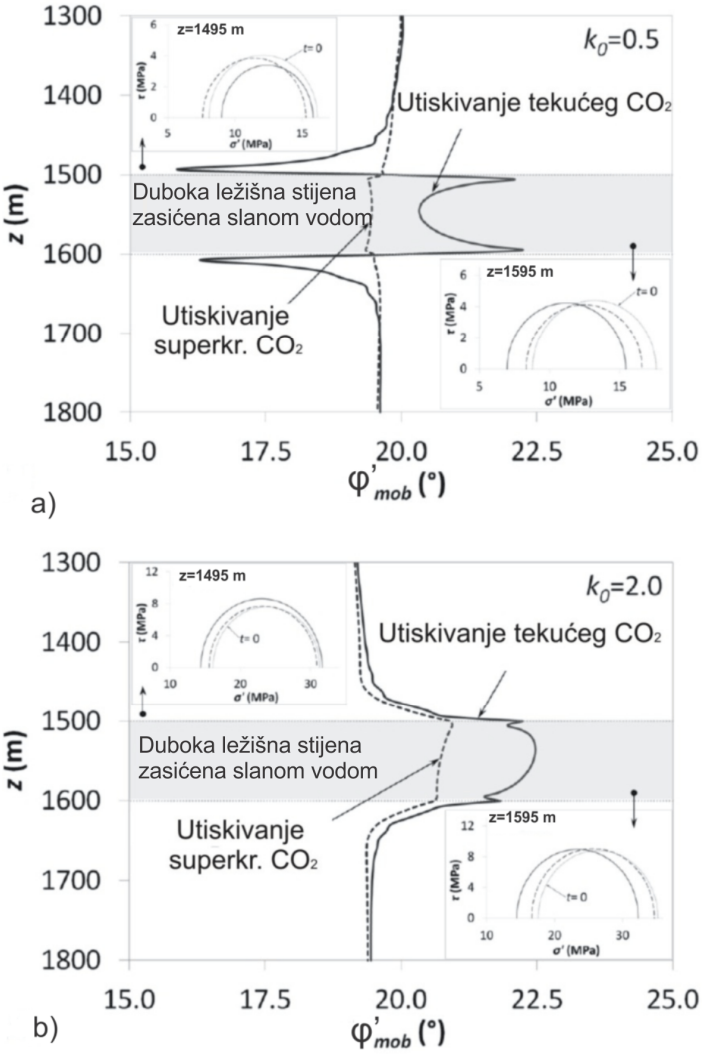
ako je: $k_0 < 1 - \frac{1-2\upsilon\Delta p}{1-\upsilon\ \sigma'_{v0}}$

$$\Delta T = \frac{(1-2\upsilon)\sigma'_{v0}}{E\alpha_T \sin\varphi'}[-1 + 0{,}5(1+k_0)(1-sin\varphi') + \frac{1-2\upsilon+sin\varphi'\Delta p}{2(1-\upsilon)\sigma'_{v0}}] \quad (9.18)$$

ako je: $k_0 > 1 - \frac{1-2\upsilon\Delta p}{1-\upsilon\ \sigma'_{v0}}$

Slika 9-8. prikazuje mobilizirane kutove unutarnjeg trenja po dubini i na radijalnoj udaljenosti 3 m od utisne bušotine za slučajeve tekućeg i superkritičnog stanja, za dvije vrijednosti koeficijenta bočnog naprezanja (k_0). Mobilizirani kut unutarnjeg trenja je u ležišnoj stijeni zasićenoj slanom slojnom vodom veći kod utiskivanja tekućeg CO_2 nego kod utiskivanja superkritičnog CO_2, dok se suprotan učinak pojavljuje u izolatorskim stijenama u blizini kontakta s ležišnom stijenom. Kada je koeficijent manji od 1, najveće glavno naprezanje je vertikalno. Stoga, ukoliko se vertikalno naprezanje smanji, a horizontalno

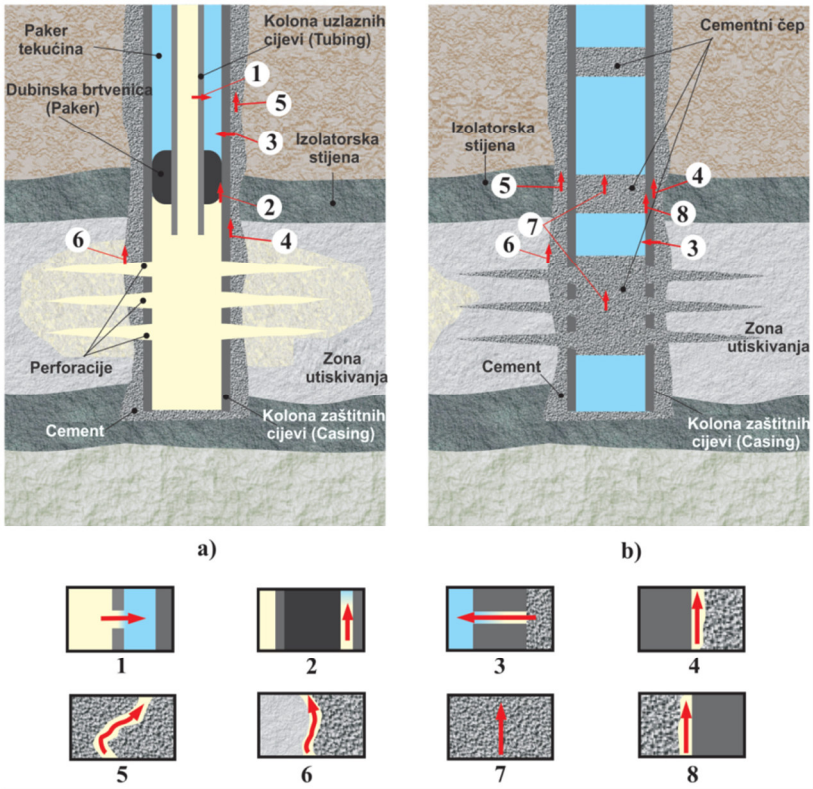
poveća, Mohrove kružnice postaju manje, što vodi do stabilnije situacije s manjim mobiliziranim kutem unutarnjeg trenja. Suprotno se događa u ležišnoj stijeni, gdje se i vertikalna i horizontalna naprezanja smanjuju pa se stoga Morova kružnica pomiče ulijevo s većim mobiliziranim kutem unutarnjeg trenja. S druge strane, koeficijent bočnog naprezanja veći od 1 implicira da je vertikalno naprezanje manje od horizontalnog naprezanja. U toj situaciji smanjenje vertikalnog naprezanja u većoj mjeri od horizontalnog odražava se u većim Mohrovim kružnicama i većim mobiliziranim kutovima unutarnjeg trenja. Ukoliko mobilizirani kut unutarnjeg trenja postane veći od aktualnog kuta unutarnjeg trenja, dolazi do smicanja kritično orijentiranih fraktura, što je okidač za mikropomake.



Slika 9-8. *Prikaz mobiliziranih kutova unutarnjeg trenja po dubini i na radijalnoj udaljenosti 3 m od utisne bušotine za slučajeve tekućeg i superkritičnog stanja, za (a) k_0=0,5 i (b) k_0=2,0 (VILARRASA et al., 2013)*

9.3. Mehanički integritet bušotine i mogući putovi migracije CO_2

Procjena rizika migracije CO_2 iz podzemlja u koje je utisnut podrazumijeva utvrđivanje potencijalnih putova migracije (rasjedi, pukotine, bušotine). Putovi propuštanja CO_2 iz sloja u kojeg je utisnut mogu biti tehnički (duboke bušotine) ili prirodni (sustavi pukotina i rasjedi). Bušotina se smatra potencijalnim putom migracije jer tvori izravnu vezu između površine i ležišta, ali i iz razloga što su izrađene od materijala koji može korodirati tijekom vremena. Putovi migracije CO_2 kroz bušotinu nisu bili predmet ove disertacije, ali s obzirom da je mogućnost migracije utisnutog CO_2 najveća kroz bušotine, u nastavku teksta dat je pregled mogućih putova migracije i očuvanja mehaničkog integriteta bušotine. Potencijalni putovi migracije CO_2 kroz bušotinu uključuju (GAURINA-MEĐIMUREC & PAŠIĆ, 2011): (1) migraciju kroz korozijom oštećen dio tubinga, (2) migraciju uz paker, (3) migraciju kroz korozijom oštećen dio kolone zaštitnih cijevi, (4) migraciju između kolone zaštitnih cijevi i cementnog kamena, (5) migraciju kroz pukotine u cementnom kamenu, (6) migraciju u prstenasti prostor između cementnog kamena i stjenke bušotine, (7) migraciju kroz cementni čep, (8) migraciju između cementnog kamena i unutarnje stjenke kolone zaštitnih cijevi (***slika 9-9***).



Slika 9-9. *Potencijalni putovi migracije CO_2 u (a) aktivnoj i (b) napuštenoj bušotini (b)(GAURINA-MEĐIMUREC & PAŠIĆ, 2011)*

Kod postavljanja kriterija za cementaciju i kolonu zaštitnih cijevi moraju se razmotriti sljedeći pokazatelji (GAURINA-MEĐIMUREC & PAŠIĆ, 2011): (a) dubina zone utiskivanja, (b) tlak utiskivanja, (c) širina kanala bušotine; (d) veličina i kvaliteta kolona zaštitnih cijevi (debljina stjenke, promjeri, specifična težina, kvaliteta materijala itd.); (e) korozivnost fluida koji se utiskuje; (f) litologija zone u koju se utiskuje i (g) vrsta i kvaliteta cementa.

Gustoća CO_2 je manja od gustoće većine ležišnih fluida. Utisnut u ležište, CO_2 migrira prema vrhu i potom se lateralno širiti uz granicu s krovinskom izolatorskom stijenom. S vremenom, CO_2 se otapa u slojnoj vodi i giba prema dolje (ENNIS-KING & PATERSON, 2002). U utisnim bušotinama za CO_2 može doći do korozije onih dijelova koji dolaze u kontakt s CO_2, odnosno tubinga i dijela proizvodnog niza zaštitnih cijevi ispod pakera. Korozija se ograničava korištenjem visokolegiranih kromiranih čelika otpornih na koroziju te injektiranjem inhibitora korozije u slučaju da se koristi ugljični čelik.

Migracija CO_2 iz zone u koju je utisnut kroz bušotinu i prstenasti prostor onemogućena je održavanjem mehaničkog integriteta bušotine. Sigurnost uskladištenja CO_2 u podzemlju zahtijeva očuvanje integriteta bušotine tijekom svih faza u radnom vijeku bušotine, od planiranja, preko bušenja, opremanja, utiskivanja, održavanja (remonta) pa sve do trajnog napuštanja bušotine (GASDA et al., 2004 i GASDA et al., 2005). Komponente utisne bušotine, relevantne za održavanje mehaničkog integriteta i sprječavanje migracije fluida iz zone u koju je utisnut prema vodonosnicima s pitkom vodom i površini jesu (GAURINA-MEĐIMUREC & PAŠIĆ, 2011): kolona zaštitnih cijevi (engl. *casing*), kolona uzlaznih cijevi ili tubing (engl. *tubing*), cementni kamen i paker (engl. *packer*).

Unutarnji mehanički integritet predstavlja odsutnost istjecanja CO_2 uz paker te kroz tubing i kolonu zaštitnih cijevi. Paker je cjevasti dubinski uređaj višestruke brtvene namjene. Širenjem elastičnih prstenova na svom obodu izolira (brtvi) prstenasti prostor bušotine i služi za sprječavanje migracije fluida iz zone u koju je utisnut u prstenasti prostor između proizvodne kolone zaštitnih cijevi i kolone uzlaznih cijevi (tubinga). Materijal od kojeg se izrađuje mora bit kompatibilan s fluidima s kojima dolazi u kontakt. Očuvanje unutarnjeg mehaničkog integriteta postiže se pravilnim odabirom materijala opreme. Američki institut za naftu (engl. *American Petroleum Institute,* skr. *API*) je objavio veći broj specifikacija i preporuka za bušenje i opremanje utisnih bušotina za CO_2 (*API Specification 5CT – Specification for Casing and Tubing, API RP 5C1 – Recommended Practices for Care and Use of Casing and Tubing*) (GAURINA-MEĐIMUREC & PAŠIĆ, 2011).

Vanjski mehanički integritet definira se kao odsutnost značajnih istjecanja izvan kolone zaštitnih cijevi. Održavanje vanjskog mehaničkog integriteta provodi se kroz upotrebu adekvatnog cementa i ispravno provedenu cementaciju. S ciljem očuvanja vanjskog mehaničkog integriteta bušotine, Američki institut za naftu objavio je veći broj specifikacija i za provođenje cementacije i testiranje cementnog kamena kod bušotina za utis CO_2 (CO2*API RP 10B-2 – Recommended Practice for Testing Well Cements, API Specification 10A – Specification on Cements and Materials for Well Cementing*) (GAURINA-MEĐIMUREC & PAŠIĆ, 2011).

Cementacija se obavlja radi učvršćenja kolone zaštitnih cijevi, sprječavanja kontakta kolone zaštitnih cijevi i korozivnog fluida te sprječavanje vertikalne migracije ugljikova dioksida. Kod cementacije se prstenasti prostor iza zaštitnih cijevi ispunjava cementnom kašom, koja se nakon stvrdnjavanja pretvara u cementni kamen. U utisnoj bušotini za CO_2 cementna kaša se utiskuje cijelom duljinom prostora između proizvodne kolone zaštitnih cijevi i tehničke kolone zaštitnih cijevi, zatim cijelom duljinom prostora između tehničke kolone zaštitnih cijevi i uvodne kolone zaštitnih cijevi, kao i cijelom duljinom prostora između uvodne kolone zaštitnih cijevi i stjenke bušotine. Neispravno provedena cementacija, odnosno ako nije izvedena čitavom duljinom kanala bušotine ili je ostvarena nekvalitetna veza s kanalom bušotine te u slučaju da je došlo do pucanja ili promjena svojstava cementnog kamena, omogućuju migraciju CO_2 kroz cementni kamen (GAURINA-MEĐIMUREC, 2010 i GAURINA-MEĐIMUREC & PAŠIĆ, 2011).

Ležišni fluid sadrži korozivne komponente, kao što su slojna voda, karbonatna kiselina (H_2CO_3), i sumporovodik (H_2S). S obzirom da se povećano korozivno djelovanje očekuje na dijelu proizvodne kolone zaštitnih cijevi koji je se nalazi u intervalu u kojeg se utiskuje CO_2, cementaciju te zone, kao i zone neposredno iznad intervala u koji se utiskuje CO_2, potrebno je provesti cementnom kašom na bazi cementa otpornog na CO_2. Cementni kamen mora izdržati kontakt s korozivnim fluidom pri uvjetima povećanog tlaka i temperature te smanjene pH vrijednosti (KUTCHKO et al., 2007). Iznad te zone se utiskuje konvencionalna cementna kaša, s time da je potrebno vodi brigu o međusobnoj kompatibilnosti cementnih kaša (GAURINA-MEĐIMUREC & PAŠIĆ, 2011).

Svojstva Portland cementa određena su mineraloškim sastavom klinkera (***Tablica 9-6***). Ukupni sadržaj kalcijeva oksida (CaO), magnezijeva oksida (MgO), kalijeva oksida (K_2O), natrijeva oksida (Na_2O), titanova oksida (TiO_2), manganova(III) oksida (Mn_2O_3) sumporova(III) oksida (SO_3) manji je od 5 %. Miješanjem Portland cementa i vode nastaju kalcijev silikat hidrat (C-S-H) i kalcijev hidroksid ($Ca(OH)_2$) (NELSON & GUILLOT, 2006).

Tablica 9-6. *Mineraloški sastav klinkera Portland cementa (GAURINA-MEĐIMUREC & PAŠIĆ, 2011)*

Vrsta oksida	**Oznaka cementa**	**Komercijalni naziv**	**Koncentracija (tež.%)**
$3CaO{\cdot}SiO_2$	C3S	Alit	55 - 65
$2CaO{\cdot}SiO_2$	C2S	Belit	15 - 25
$3CaO{\cdot}Al_2O_3$	C3A	Aluminat	8 - 14
$4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3$	C4AF	Celit	8 - 12

Portland cement je termodinamički nestabilan. U okolišu bogatom s CO_2 i u prisutnosti vode lako degradira na način da topljivi gel, kalcijev silikat hidrat, migrira iz cementnog matriksa, što rezultira smanjenjem tlačne čvrstoće i povećanjem poroznost i propusnost te posljedično dolazi do gubitka izolacijskih svojstava cementnog kamena (ONAN, 1984 i GAURINA-MEĐIMUREC, 2010).

Reakcija cementa i ugljikova dioksida odvija se u tri stupnja (GAURINA-MEĐIMUREC & PAŠIĆ, 2011):

(1) nastanak karbonatne kiseline (***jednadžba 9.19***):

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3 \qquad (9.19)$$

(2) karbonizacija kalcijeva hidroksida

Karbonatna kiselina reagira s $Ca(OH)_2$, (kalcijev hidroksid, gašeno vapno ili portlandit) i uzrokuje njegovu karbonizaciju (***jednadžba 9.15)*** ali i/ili razgradnju kalcijeva silikat hidrata, vezivnu komponentu hidratiziranog cementa, na $CaCO_3$ i amorfni silicijev(IV) oksid (***jednadžba 9.16***):

$$Ca(OH)_2 + H_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2H_2O \qquad (9.20)$$

$$\text{C-S-H i/ili kristalinske faze} + H_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + SiO_2\,(gel) + H_2O \qquad (9.16)$$

Zbog povećanja volumena za oko 6 % dolazi do stvaranja mikropukotina, a u ekstremnim slučajevima i makropukotina. Brzina degradacije ovisi o temperaturi, vrsti cementa, sastavu, omjeru cementa i vode, parcijalnom tlaku CO_2, poroznosti i propusnosti (KUTCHKO et al., 2007 i SANTRA et al., 2009).

(3) otapanje kalcijeva karbonata ($CaCO_3$):

Odnosi se na dugotrajni fenomen i događa se isključivo kada je cement okružen slojnom vodom u kojoj je otopljen CO_2 (***jednadžba 9.21***):

$$CaCO_3 + H_2CO_3 \rightarrow Ca(HCO_3)_2 \qquad (9.21)$$

Učinci ove reakcije su povećanje poroznosti i gubitak mehaničkog integriteta i izolacijskih svojstava cementnog kamena (SANTRA et al., 2009). U dugogodišnjem scenariju reakcija prelaska $CaCO_3$ u $Ca(HCO_3)_2$ je neizbježna, ali Portland cement s većim udjelom pucolana je rezistentniji iz jednostavnog razloga što sadrži manje $CaCO_3$ dostupnog za otapanje u H_2CO_3(ONAN,1984; BELLARBY, 2009; SANTRA et al., 2009).

Mehanički integritet bušotine se postiže odabirom prikladnog materijala za svaku pojedini dio opreme. Odabir materijala ovisi o karakteristikama fluida koji se utiskuje, predviđenom životnom vijeku bušotine te vjerojatnosti da će oprema doći u kontakt s korozivnim medijem (D'ALESIO et al., 2011). Tipični materijali otporni na koroziju su nehrđajući čelik 316, stakloplastika (fiberglas) i ugljični čelik. Kolone zaštitnih cijevi i tubing mogu biti izvedeni od stakla ojačanog plastikom, epoksi smolama ili cementom. Metalni dijelovi pakera i zasuni izrađuju se od legura nikla (MEYER, 2007).

Postoje različite metodologije za upravljanje mehaničkim integritetom bušotine, koje se zasnivaju na procjeni rizika, a koje su obrađene u radovima *A risk-based approach for well integrity management over long term in a CO_2 geological storage project* (LE GUEN et al., 2009) i *Guidelines for carbon dioxide capture, transport, and storage* (FORBES et al., 2008).

9.4. Komora za ispitivanje propusnosti izolatorskih stijena za CH_4 i CO_2

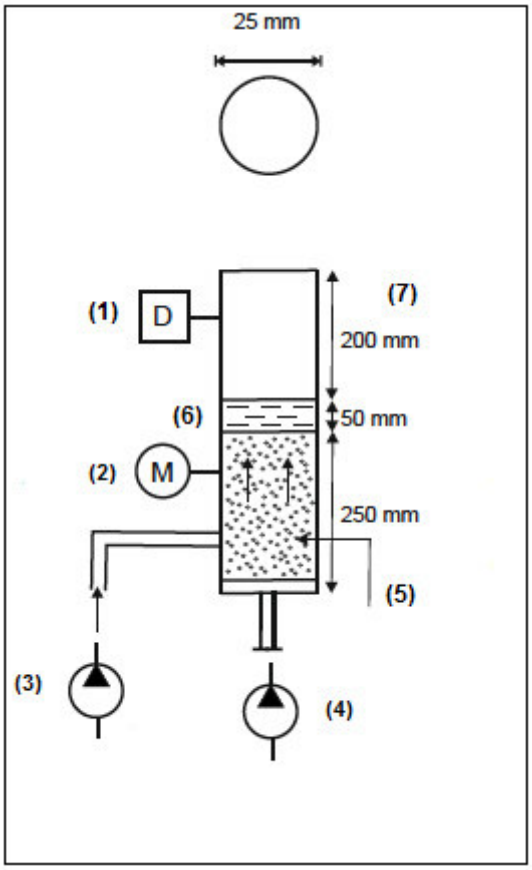
Iako bi teorijski izolatorska svojstva krovinskih stijena pješčenjačkih ležišta „Gama serije" trebala biti dovoljna u slučaju pohrane ugljikova dioksida, u okviru ove disertacije, u laboratoriju Zavoda za geologiju i geološko inženjerstvo RGNF-a, praktično je načinjen test nepropusnosti izolatora za CO_2, koji je izolatorska svojstva stijena sveo na geološki nedavno konsolidirane gline. To su tek taložine najmanjeg stupnja konsolidacije, čija izolatorska svojstva su nekoliko puta lošija od kompaktnih stijena, starih približno od 6 do 9 mil. godina i na dubinama od 500, 1 000 ili više metara. Rezultati testa su opravdali hipotezu o potrebi laboratorijskoga ispitivanja jezgri izolatorskih stijena neogenskih pješčenjačkih ležišta u hrvatskom dijelu Panonskog bazenskog sustava na nepropusnost za CO_2. Dokazano je kako

slične izolatorske stijene, no slabijega stupnja konsolidacije i pliocenske starosti, jesu propusne na CO_2.

Do sada su se laboratorijski uglavnom ispitivale propusnosti ležišnih dijelova naftno-plinskih sustava, tj. ležišne stijene. Jedan od čestih takvih testova naziva se *slim-tube test* koji predstavlja laboratorijski test za ispitivanje najmanjega tlaka miješanja (ili najmanje koncentracije miješanja) za utisnuto otapalo i naftu. Uređaj se najčešće ispunjava pijeskom koji simulira ležišnu, poroznu pješčenjačku stijenu. Suprotno tomu, ovdje je ispitan nepropusni dio, tj. izolatorska stijena *(http://www.glossary.oilfield.slb.com/en/Terms.aspx?LookIn=term%20name&filte=slimtube %20test).*

Inovacija naziva „Uređaja za ispitivanje nepropusnosti izolatorskih stijena naftnog ležišta za dva najčešća plina u njima, tj. metan (CH_4) i ugljikov dioksid (CO_2)“, autora prof. dr. sc. Tomislava Malvića, prof. dr. sc. Josipe Velić i Karoline Novak, izrađena je u okviru ove disertacije i upisana u Registar prijava patenata Hrvatskog zavoda za intelektualno vlasništvo pod brojem P20130716A, dana 1. srpnja 2013. (***slika 9-10.***, *http://bib.irb.hr/prikazi-rad?&rad=638855*). Trenutačno je u fazi formalne provjere i kasnije testiranja. S inovacijom naslova „*Chambers for testing of isolator rocks impermeability for carbon- dioxide accumulated into reservoir below seal“* autori su sudjelovali na 38. Hrvatskom salonu inovacija s međunarodnim sudjelovanjem, INOVA 2013., u Zagrebu, a inovacija je nagrađena srebrnom medaljom (*http://bib.irb.hr/prikazi-rad?lang=en&rad=655023*).

Uređaj se sastoji od dvije komore, između kojih se treba ostvariti razlika tlakova koja bi približno odgovarala razlici u dvama propusnim slojevima (pješčenjacima) odijeljenim nepropusnim slojem (laporom) gornjeg miocena. Razlike u tlakovima između takvih propusnih slojeva, iz iskustva, ne prelaze 10 bar, a često su i manje. Razlika tlakova između komora ostvarila bi se dvojako. Primarni izvor povećanja tlaka u donjoj komori bilo bi utiskivanje ispitivanih plinova (CH_4 i CO_2). Povećanjem ukupne koncentracije porasli bi i parcijalni tlakovi te ukupni tlak. Ako bi se postiglo odgovarajuće zasićenje koje odgovara ležišnom zasićenju (recimo 80 % CH_4, 20 % CO_2), a razlika tlakova ne bi se mogla zabilježiti, povećanje, do minimalno 5 bar, bi se ostvarilo tlačnom pumpom. Donja komora popunjava se zrnima veličine 0,0625 do 2 mm, tj. arenitima. Iako nekonsolidirani, oni mogu, uz male aproksimacije, simulirati konsolidirani pješčenjak zasićen vodom, odnosno ponašanje gibanja plinova u takvoj ležišnoj stijeni.



1 detektori plina

2 manometar

3 pumpa za utiskivanje CH_4 i CO_2

4 tlačna pumpa

5 komora ispunjena zrnima veličine 0,0625-2 mm (arenitima)

6 nepropusni sloj (lapor)

7 komora za mjerenje koncentracije plina

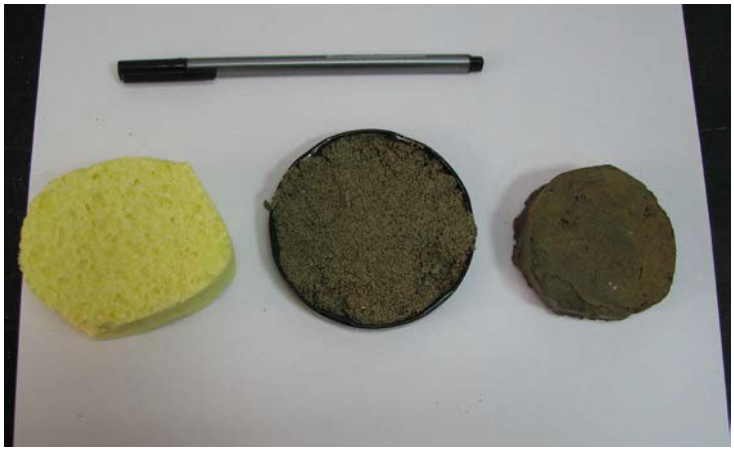
Slika 9-10. *Tehnički crtež izuma s tlačnom pumpom, mjeračima te komorama*

Položaji pumpi za utiskivanje plina i/ili povećanje tlaka te manometra u donjoj komori su jasno naznačeni. Detektori vezani za gornju komoru trebaju se naizmjenično montirati, ovisno o plinu koji se želi detektirati. Neki skuplji detektori imaju mogućnost istovremene detekcije oba plina (CH_4 i CO_2). Svi spojevi na komori trebaju biti hermetični s mogućnošću odvrtanja/zavrtanja. Kroz pumpu za utiskivanje plinova u donju komoru treba postojati mogućnost ulijevanja i izlijevanja vodene otopine soli u pješčanu ispunu. Salinitet je približno 6 g/l ekv. NaCl, kao okvirni prosjek saliniteta slojne vode u stijenama gornjomiocenske starosti. Vremensko trajanje eksperimenta nije određeno, no ne bi trebalo trajati manje od 24

sata, s obzirom da je u provedenom eksperimentu, koji je opisan u nastavku poglavlja, propuštanje CO_2 zabilježeno nakon 19 sati.

9.4.1. Model jednostavnog eksperimentalnog uređaja

Radi provjere hipoteze o potrebi laboratorijskoga ispitivanja jezgri izolatorskih stijena neogenskih pješčenjačkih ležišta u hrvatskom dijelu Panonskog bazenskog sustava na propusnost za CO_2, u okviru ove doktorske disertacije izrađen je jednostavan priručni laboratorijski uređaj, koji sadrži sve glavne elemente zamišljene izvedbe prijavljenog patenta. Uporabljena je plastična boca od 0,5 l u koju je stavljena šupljikava spužva (prosječne debljine 15 mm), pijesak (45 mm) i muljnjak (15 mm). Ti su dijelovi prikazani na ***slici 9-11.*** Poroznost spužve je ocjenjena većom od 30 % iz vizualne poredbe s vrlo propusnim pješčenjacima, kod kojih je to gornja granica te vrijednosti. Ona je imala ulogu držača pješčanog taloga iznad nje, koji je djelomično bio zasićen vodom. Pijeskom je aproksimirana ležišna stijena pješčenjak.



Slika 9-11. *Sastavni dijelovi uređaja kojim je aproksimiran ležišni sustav (propustan i nepropustan dio). S lijeva na udesno: spužva, pijesak i muljnjak.*

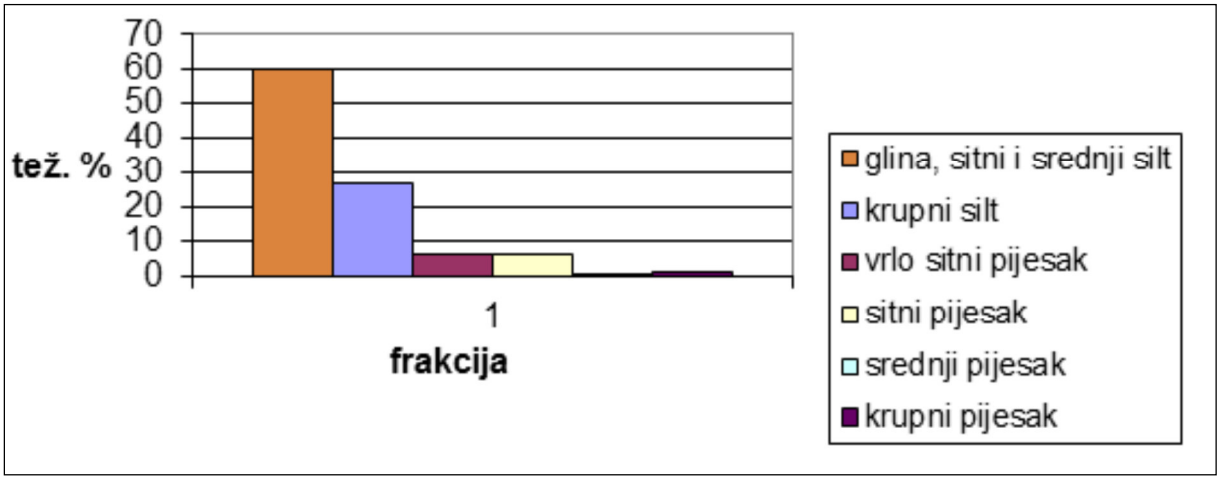
U krovini pijeska stavljen je uzorak (oblikovan kao valjak jezgre) slabo litificiranog muljnjaka gornjoplocenske starosti, koji je imao ulogu izolatorske stijene (***slika 9-12.***). Stijena koja je uporabljena kao izolatorska te opisana kao muljnjak, po svome granulometrijskom sastavu sadržavala je po frakcijama sljedeće udjele čestica:

1. gline, sitno- i srednjozrnati silt 59,94 %,
2. krupnozrnati silt 26,96 %,
3. vrlo sitnozrnati pijesak 5,89 %,
4. sitnozrnati pijesak 5,92 %,

5. srednjozrnati pijesak 0,37 %,
6. krupnozrnati pijesak 0,92 %.

Iz histograma prikazanim na ***slici 9-13***. zaključuje se kako je 86,90 % čestica pripadalo pelitima (lutitima), a 13,10 % psamitima (arenitima).

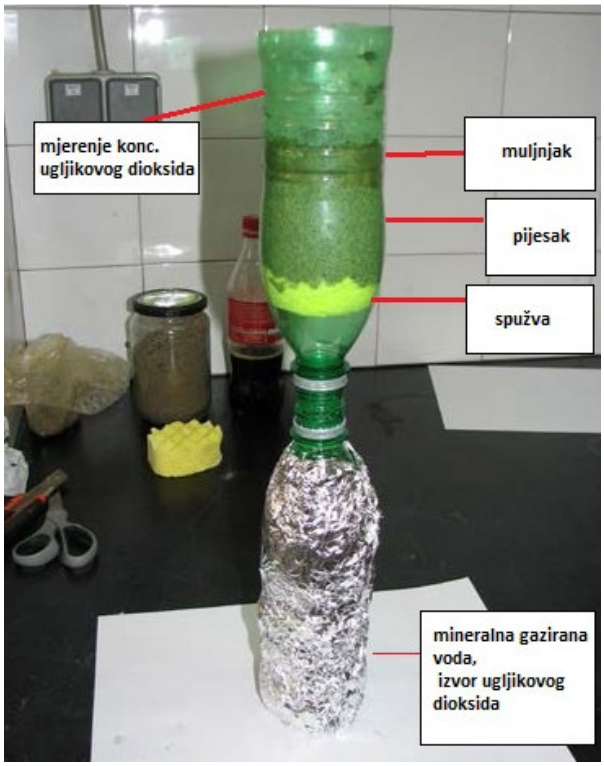
Slika 9-12. *Komora u kojoj su poredani (s lijeva na desno) muljnjak, pijesak i spužva*



Slika 9-13. *Histogram distribucije granulometrijskih frakcija uzorka muljnjaka*

Nepropusnost prostora između muljnjaka i stijenki plastične boce osigurana je nanošenjem odgovarajućeg, brzo-sušećeg ljepila. Prostor iznad te jezgre ostavljen je slobodan i u njemu se mjerila koncentracija ugljikova(IV) oksida (***slika 9-14.***). Tijekom mjerenja taj je prostor bio prekriven folijom koja je sprječavala migraciju CO_2 u okolni zrak. Iako je CO_2 teži od zraka (M_{CO2}=44 g/mol; M_{zraka}=29 g/mol), zbog malih količina koje ovakav izvor i uređaj mogu stvoriti, lokalne turbulencije zraka u prostoriji u kojoj se provodi ispitivanje mogu ga lako raznijeti u okolni prostor.

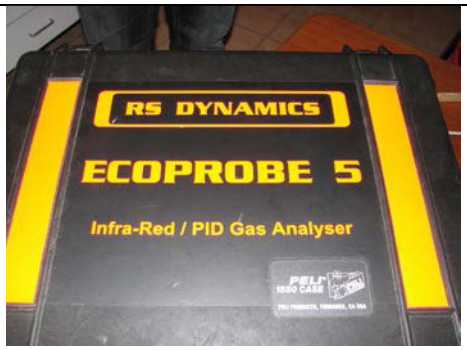
Kao izvor CO_2 korištena je plastična boca s 0,5 l mineralne gazirane vode. Spoj te boce i gore opisane komore osiguran je lijepljenjem te mjerenjem sadržaja CO_2 u neposrednoj blizini toga spoja u više navrata. Nije zabilježeno odstupanje koncentracije CO_2 iznad očekivanih vrijednosti. Kod boravka većeg broja osoba u prostoriji bilo je moguće očitati povećanje koncentracije CO_2. Kod kalibracije, u okolnom zraku je izmjereno 1 300 mg/l (ppm) a neposredno uz spoj dviju boca 1 250 mg/l (ppm). Konačni izgled komore spojene na izvor CO_2 prikazan je na ***slici 9-14***.



Slika 9-14. *Izgled spoja izvora CO_2 i komore za mjerenje njegove koncentracije iznad muljnjaka*

Uređaj za mjerenje koncentracije plinova (***slika 9-15.***) kalibriran je nekoliko puta, na nekoliko uzoraka i prije svakoga pokusa, ako je proteklo više od 15 minuta od mjerenja. To je potrebno jer su mjerenja obavljana u zatvorenoj prostoriji površine 12 m^2, u kojoj je tijekom ispitivanja boravilo od dvije do šest osoba te se time mijenjala koncentracija CO_2, okvirno u granicama 1 000 - 2 000 ppm (mg/l). Sve su osobe napustile prostoriju prije mjerenja koje je trajalo neprekidno 19 sati. Sljedećeg dana, nakon ulaska u isti prostor, ta je koncentracija bila „samo“ 650 ppm (mg/l). Kalibracija uređaja je načinjena nizom mjerenja koncentracije CO_2 u zraku prostora gdje je rađen pokus te u raznim uvjetima. U zraku je prije prvog pokusa bilo 1 300 ppm (mg/l) CO_2, iznad čaše 1 dl gaziranog pića zabilježeno je 2 000 ppm (mg/l), svježe otvorena boca od 0,5 l gazirane vode emitirala je CO_2 u koncentraciji od oko 15 000 ppm

(mg/l), dok je u ljudskom izdahu ona prelazila 20 000 ppm (mg/l). Uređaj je bilježio apsolutnu koncentraciju izraženu u dijelovima na milijun (ppm), no kako su mjerene koncentracije bile relativno niske, odstupanja u kvaliteti apsolutnih iznosa opažana su kao značajna na skali 10^2. Za interpretaciju eksperimentalnih mjerenja prvenstveno su uspoređivane razlike koncentracija CO_2 u komori i izvan nje. Kao „značajno“ povećanje opažala se relativna promjena koja je iznosila 50 % početne vrijednosti i više.



Slika 9-15. *Uređaj za terensko mjerenje plinova*

Mjerenje koncentracije CO_2 obavljeno je u sedam vremenskih točaka određenih početkom eksperimenta. Vrijednosti koncentracija, njihove razlike te ocjena propusnosti muljnjaka u svakoj mjernoj (vremenskoj) točki prikazana je u ***tablici 9-7.***

Tablica 9-7. *Izmjerene koncentracije CO_2 iznad uzorka nepropusne stijene te u zraku oko mjerenog prostora*

Proteklo vrijeme od početka eksperimenta	Koncentracija u prostoru oko uređaja (mg/l)	Koncentracija iznad izolatorske stijene (mg/l)	Apsolutna vrijednost razlike mjerenja (mg/l)	Ocjena propusnosti stijene
0 minuta	1 300	1 470	170	Nema propuštanja
1 minuta	-	1 260	-	Nema propuštanja
3 minute	-	1 350	-	Nema propuštanja
5 minuta	-	1 410	-	Nema propuštanja
15 minuta	-	1 700	-	Nema propuštanja
1 sat	1 100	1 000	100	Nema propuštanja
19 sati	650	4 500	3 850	Propušta

Neke razlike u koncentracijama CO_2 mogu se pripisati trajanju eksperimenta prilikom čega je nastajao podtlak u vršnom dijelu komore. Porast koncentracije CO_2 objašnjiv je i boravkom ljudi u prostoriji. Međutim očito je nedvosmisleno povećanje koncentracije

izmjereno na uzorku nakon 19 sati. Tada je i vizualno utvrđeno kako se folija, kojom je zatvorena komora s ciljem sačuvanja moguće migriranog CO_2, „napuhala“. To znači da „nepropusne“ stijene, ili kao ovdje odabran slabopropustan uzorak, ne moraju uvijek zadovoljavati takav kriterij, posebno u slučaju propusnosti za plinove. U analiziranom uzorku, iako je gotovo 87 % čestica veličine pelita, značajan je sadržaj silta, koji je očito uzrokom veće efektivne šupljikavosti pa time i migracije kroz taložinu. Sami siltiti u nekim slučajevima mogu biti i ležišne stijene slabopropusne za plin. No, migracija će se kroz uporabljeni uzorak slabo konsolidiranoga muljnjaka (gornjopliocenske starosti) odvijati sigurno lakše negoli kroz konsolidirane i jako litificirane sedimente poput lapora, čija je starost gornjomiocenska. Iz eksperimenta je zaključeno kako bi ispitivanje izolatorskih svojstava pelitnih sedimenata trebalo trajati minimalno 24 sata i biti izvođeno u nekoliko vremenskih točaka te uz razliku u tlakovima između utisne i ispitne komore uređaja od 5 do 10 bar.

10. PROJEKTIRANJE POVRŠINSKOG SUSTAVA TRANSPORTA ZA POTREBE SKLADIŠTENJA CO_2

Promjene tlaka i temperature pri transportu ugljikova dioksida cjevovodom, posebno u rasponu tlakova i temperatura u blizini onih koji karaktreriziraju kritičnu točku, dovode do značajnih promjena u gustoći, što ima za posljedicu promjenu faze ili brzine transporta CO_2 cjevovodom (MUNKEJORD et al., 2010; LILJEMARK et al., 2011). Kod konstantnog tlaka čija je vrijednost ispod kritične točke, mala promjena temperature može dovesti do potpune promjene faza, od plinovite u tekuću ili obrnuto. Kod projekata povećanja iscrpka nafte utiskivanjem ugljikova dioksida, CO_2 se u uvjetima transporta najčešće nalazi u tekućem stanju (točka A, ***slika 10-1.)*** (McCOY & RUBIN, 2008). Kako je ležišna temperatura iznad temperature kritične točke CO_2, u ležištu CO_2 prelazi u superkritično stanje (točka B). Gustoća CO_2 se u području ležišnih uvjeta tlaka (150 - 300 bar) i temperature (70 - 80 ^{0}C) približava gustoći vode, što je usko povezano s učinkovitošću istiskivanja nafte zbog poništavanja međufaznih napetosti i kapilarnih sila (SARAPA, 1981). Transport CO_2 cjevovodom u superkritičnom stanju predstavlja tehnološki i ekonomski učinkovito rješenje. S obzirom na veliku gustoću superkritičnog fluida, ne postoji opasnost pojave fazne promjene, a kako kod jednofaznih protoka ne dolazi do naglih padova tlaka, nema potrebe za ugrađivanjem dodatnih kompresora. Pojava dvofaznog protoka povećava vjerojatnost kvara sustava (kompresora i ostale opreme). Transport plina u superkritičnom stanju najčešće se odvija pri temperaturama između 12 ^{0}C i 44 ^{0}C i pri tlakovima između 85 bar i 150 bar (SERPA et al, 2011).

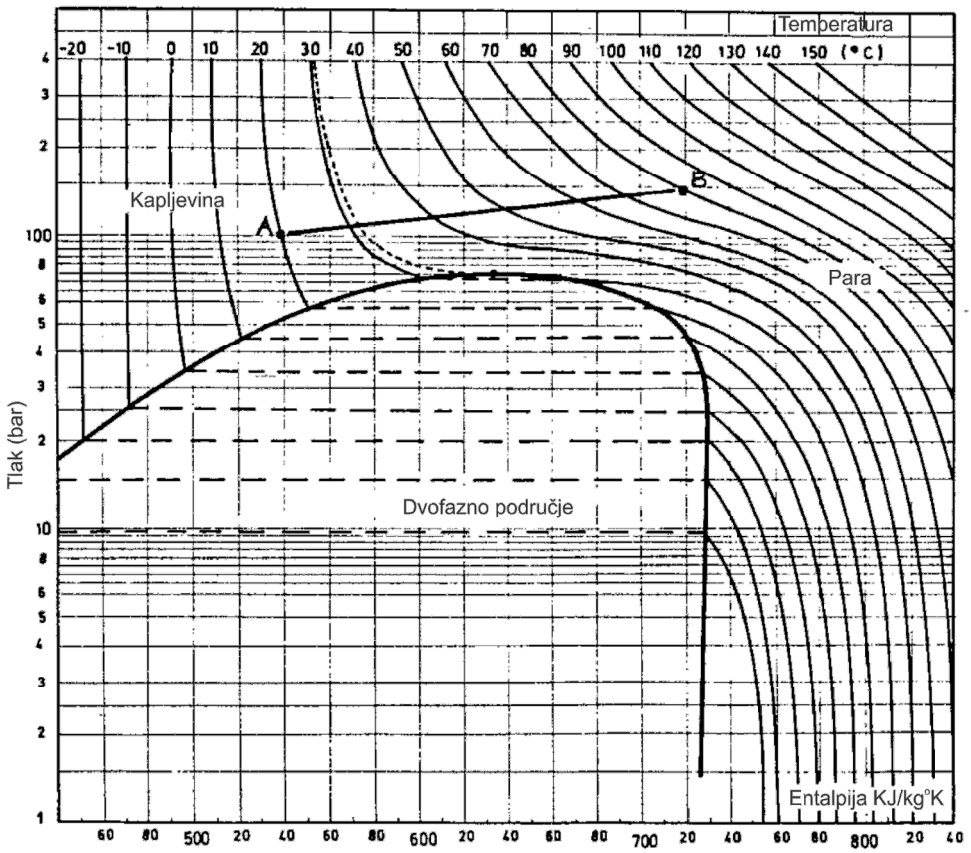
Kod geološkog skladištenja CO_2 temperatura predstavlja značajan čimbenik jer ona bitno utječe na fizička svojstva fluida, interakciju sustava CO_2-ležišni fluid-stijena pa tako i na mehanizme "uzamčivanja" CO_2, ali i sigurnost transporta i njegovog skladištenja. Dok jedna grupa autora (BACHU & ADAMS, 2003 i DOUGHTY & PRUESS, 2004) smatra da za učinkovito skladištenje CO_2 uvjeti tlaka i temperature trebaju biti u superkritičnom području, drugi autori (VILARRASA et al., 2013) analiziraju utiskivanje hladnog CO_2 s aspekta energetske učinkovitosti i mehaničke stabilnosti pokrovnih izolatorskih stijena i mogućnosti migracije te smatraju da je ono bolje od utiskivanja superkritičnog fluida.

Slijedom navedenog, za potrebe potencijalnog skladištenja ugljikova dioksida u disertaciji su modelirani uvjeti za slučajeve transporta CO_2 u tekućem stanju (hladni CO_2) i u superkritičnom stanju, kao i transporta CO_2 u superkritičnom stanju te njegovog utiskivanja u

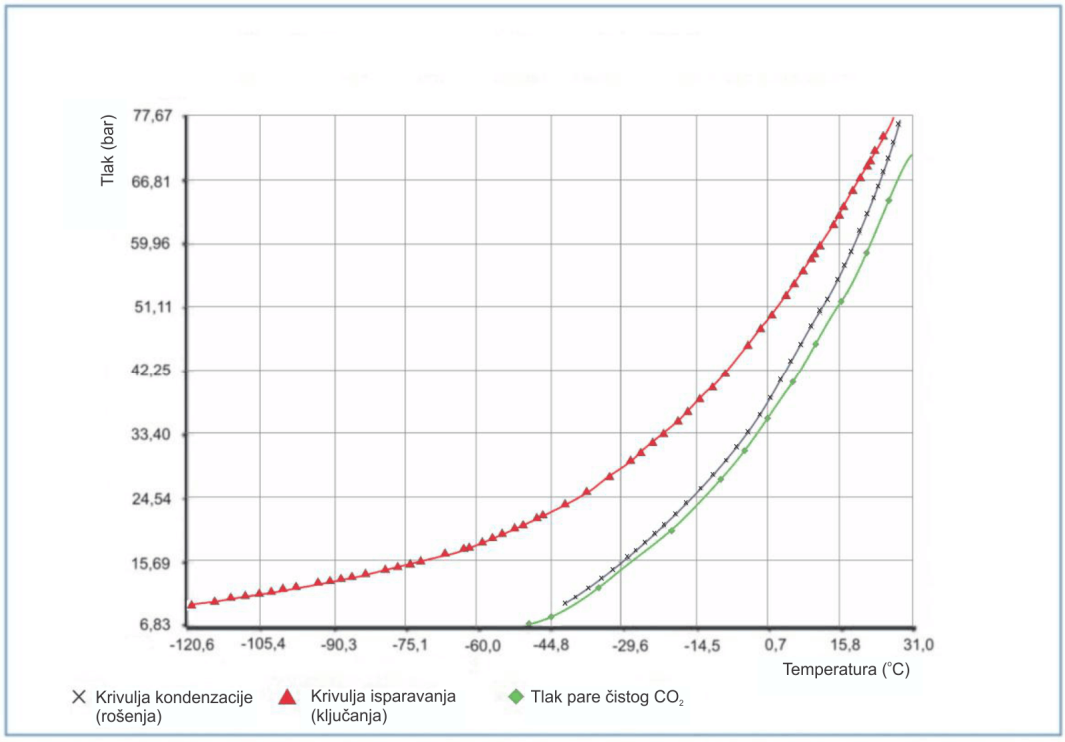
ležište tekućem stanju. Vrijednosti temperature i tlaka na početku cjevovoda odabrane su na način da osiguravaju održavanje fluida u zahtijevanim stanjima.

Budući da se u odabrana ležišta naftno-plinskoga polja Ivanić utiskuje CO_2 izdvojen u postupku obrade prirodnog plina, on sadrži određene primjese. Prisutnost primjesa utječe na fizikalna svojstva CO_2 i presudan je čimbenik kod projektiranja transportnog sustava (kapaciteta cjevovoda, duljine dionica kod ugrađivanja međukompresorskih stanica, izbora snage kompresora, brzine trošenja materijala cjevovoda) (CHAPOY et al., 2011 i RAIMONDI, 2014). Prisutnost primjesa snižava temperaturu točke zasićenja/rosišta, što zorno prikazuje i ***slika 10-2.***, na kojoj su prikazane fazne linije-krivulja tlaka pare smjese CO_2 s malim udjelom CH_4 i N_2 (94 % CO_2, CH_4 4 % , 2 % N_2) i krivulja tlaka pare čistog CO_2.

.



Slika 10-1. *Dijagram entalpije za CO_2 (DIN,1972)*



Slika 10-2. *Tlak pare čistog CO_2 i smjese CO_2-CH_4–N_2 (RAIMONDI, 2014)*

Kod utiskivanja CO_2 u ležište dolazi do termodinamičke promjene njegovog stanja, stoga je izbor odgovarajućih jednadžbi stanja od iznimnog značaja. Kako je mjerenje promjena termodinamičkih veličina stanja (tlak, obujam i temperatura) skup postupak, primjenjuje se analitička interpretacija upotrebe jednadžbi stanja plinova i para. Uporaba komercijalnih simulatora poput *HYSYS*-a (*Aspen Technology* ili *Honeywell*-ova inačica) i *AspenPlus*-a predstavlja uobičajenu praksu, gdje se kod odabira termodinamičkog modela, između različitih „paketa“ (npr. *Antoine*, *Braun K10*, *Chao Seader*, *Chien Null*, *Lee Kesler-Plocker*, *van Laar*, *Wilson*, *SPRSV*, *SRK*), nude i standardne kubične jednadžbe stanja, kao npr. *Soave-Redlich–Kwong-ova* (SOAVE, 1972) i *Peng-Robinson-ova* (PENG & ROBINSON, 1976) kao najpouzdaniji alati. Iste su primijenjene u disertaciji kod simulacije površinskog transportnog sustava.

10.1. Modeliranje uvjeta transporta CO_2 za utiskivanje u polje Ivanić u programu *HYSYS*

Iako trenutna cijena na tržištu emisija CO_2 od nešto više od 7 EUR/t nije motivirajuća za ulaganja u projekte njegovog skladištenja, realno je za očekivati da će u budućnosti doći do njenog porasta. Premda pojedini operateri u europskom sustavu trgovanja emisijskim

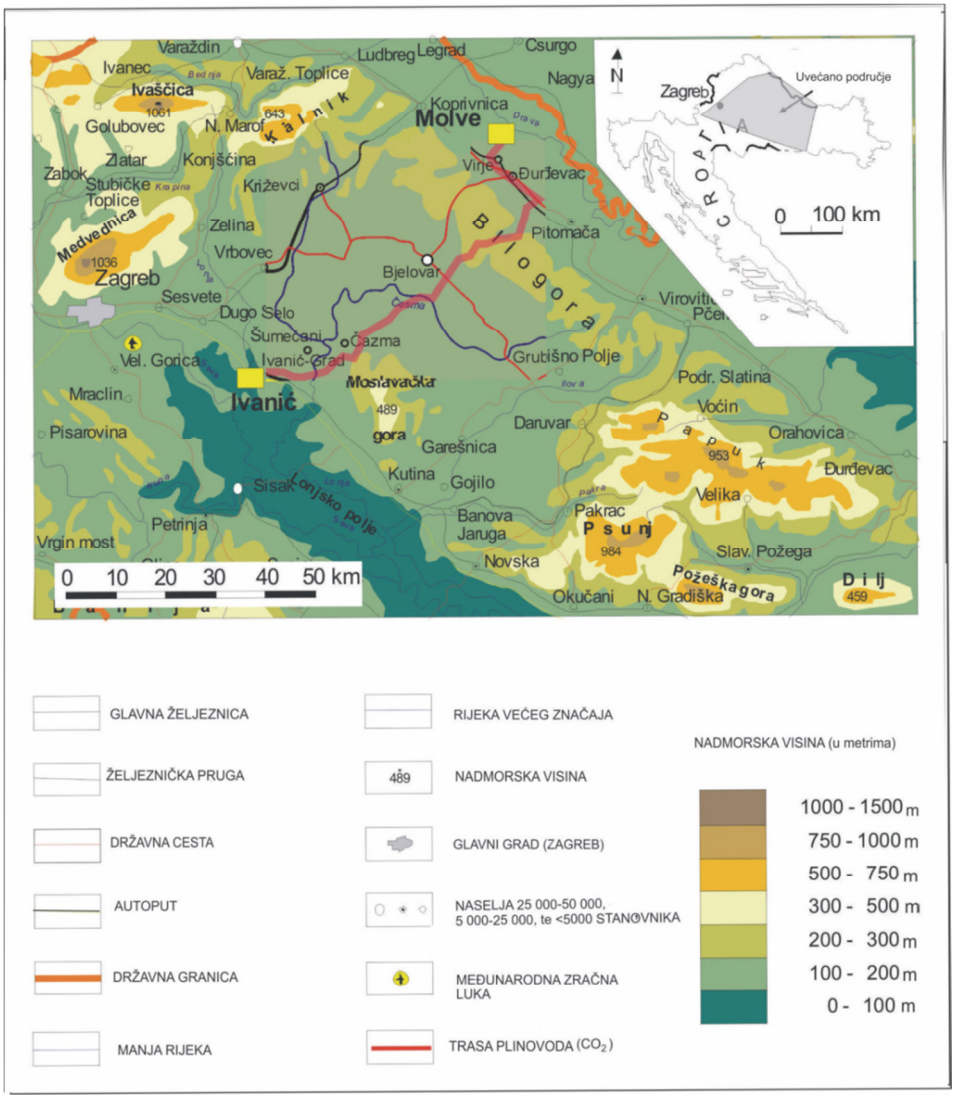
jedinicama (engl. *EU Emission Trading Scheme*), kao što su npr. operateri postrojenja za proizvodnju električne energije, već sada nemaju pravo na besplatnu dodjelu emisijskih kvota, smanjivanje emisija stakleničkih plinova na teritoriju Republike Hrvatske provodit će se postupnim ograničavanjem emisijskih jedinica i ostalim gospodarskim subjektima. Porast tržišne cijene CO_2 i smanjenje besplatnih emisijskih kvota svakako će dovesti do zainteresiranosti tvrtki koje emitiraju značajne količine CO_2 (HEP, Petrokemija, rafinerije, cementare itd.) za primjenu ove tehnologije. S obzirom na posjedovanje potrebnih kapaciteta (prikladnih geoloških struktura za skladištenje CO_2, tehnologije i znanja) te imajući na umu gore navedene pretpostavke, potrebno je razmotriti realne mogućnosti provedbe projekata kaptiranja i geološkog skladištenja CO_2.

U projektu povećanja iscrpka na naftnim poljima Ivanić i Žutica (projekt *EOR*). koristi se CO_2 izdvojen iz pridobivenog prirodnog plina na Objektima za preradu plina Molve (skr. OPPM). Izrađena dinamička simulacija projekta predviđa naizmjenično utiskivanje CO_2 i vode do 2035. godine. S obzirom na provedeni izračun (***poglavlje 7.1***.), u ležišta Gama 3 i Gama 4 polja Ivanić, nakon završetka *EOR* projekta bit će moguće dodatno zbrinuti $1{,}95 \cdot 10^9$ m^3 s ciljem njegovog trajnog skladištenja. Budući da ponašanje CO_2, kako u fazi transporta, tako i utisnutog u ležište, ovisi o njegovim svojstvima koja su definirana uvjetima tlaka i temperature, u okviru disertacije, u programu *HYSYS*, izrađena je simulacija protjecanja CO_2. Sustav protjecanja podrazumijeva cjevovod, od pumpe do vrha perforacija utisne bušotine. Korišteni model sustava utiskivanja fluida predstavlja dio postojećeg sustava za transport i utiskivanje CO_2 koji se koristi za potrebe povećanja iscrpka ugljikovodika na polju Ivanić.

Izdvajanje kiselih plinova (CO_2, H_2S i RSH) iz pridobivenog prirodnog plina na Objektima za preradu plina Molve provodi se procesom apsorpcije otopinom metildietanolamina (aMDEA). Po izlasku iz apsorpcijske kolone, apsorpcijska otopina zasićena kiselim plinovima prolazi kroz regeneracijsku kolonu, gdje dolazi do izdvajanja kiselih plinova. Kiseli plinovi se otpremaju na daljnju obradu u tzv. *Lo-Cat* jedinicu, koja služi za izdvajanje sumporovih spojeva i njihovo pretvaranje u elementarni sumpor. Riječ je o tehnološkom procesu koji se temelji na redukcijskim procesima željeza. Kao procesna otopina u *Lo-Cat* jedinici koristi se vodena otopina kelatnog željeza.

Prije transporta CO_2 je potrebno komprimirati i dehidrirati, zbog čega se CO_2, izdvojen iz *Lo-Cat* jedinice, otprema cjevovodom vanjskog promjera 508 mm (20 in.), izrađenim od nehrđajućeg čelika kvalitete 316L, do kompresorske stanice koja je u neposrednoj blizini *Lo-Cat* jedinice (***slika 10-3.***). Za komprimiranje CO_2, koje se provodi u tri stupnja, koriste se tri

kompresora (svaki kapaciteta 220 000 m^3/d). Kako ne bi došlo do kondenziranja vodene pare u uvjetima transporta i stvaranja korozivnih uvjeta, vlaga se uklanjanja procesom apsorpcijske dehidracije. Kao apsorbent za odvajanje vlage iz CO_2 koristi se trietilen glikol (*TEG*). Zasićeno apsorpcijsko sredstvo odvodi se u kolonu za isparavanje (desorber) na regeneraciju. Sastav plina i svojstva smjese na izlazu iz dehidracijske kolone prikazani su u ***tablicama 10-1.*** i ***10-2***. Komprimirani i dehidrirani CO_2 otprema se postojećim plinovodom od ugljičnog čelika, vanjskog promjera 508 mm (20 in.), do Objekata frakcionacije Ivanić Grad (Etansko postrojenje). Ukupna udaljenost na koju se transportira CO_2 iznosi 88 km (*INA-Industrija nafte d.d., 2007*).



Slika 10-3. *Transportni pravac CO_2 od OPPM Molve do polja Ivanić (NOVAK et al., 2013)*

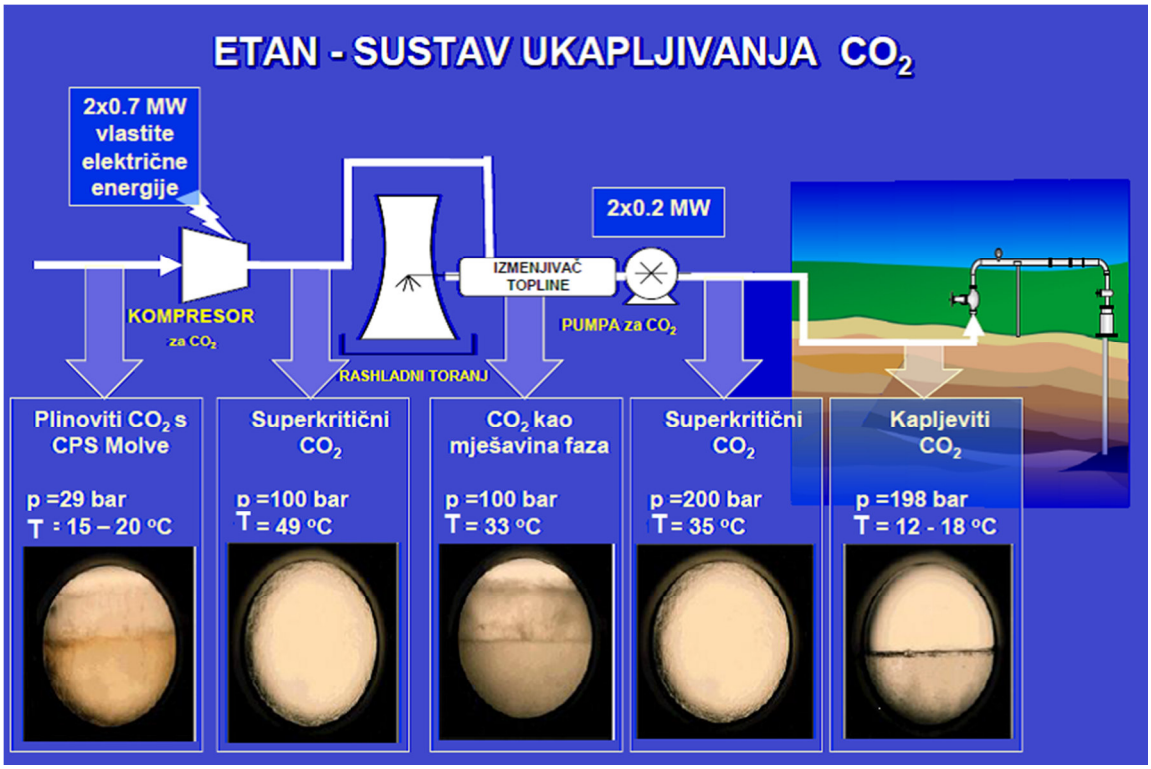
Tablica 10-1. *Sastav plina na izlazu iz kolone za dehidraciju na OPPM*

KOMPONENTA SMJESE	Molekularna masa (kg/mol)	Molni/Vol. udio komponente r(i)	Percijalni tlak komponente pp(i) (bar aps.)	Maseni udio komponente g(i)
CH_4	16,030	0,00550000	0,1705729	0,0020108210
C_2H_6	30,070	0,00040000	0,0124053	0,0002743283
N_2	28,016	0,00020000	0,0062027	0,0001277948
CO_2	44,010	0,99366664	30,8168320	0,9973998298
H_2S	38,040	0,00020000	0,0062027	0,0001735193
H_2O	18,016	0,00003360	0,0010345	0,0000137067
IZLAZNI	ZBROJ	1,00000000	31,0132500	1,000000000

Tablica 10-2. *Svojstva smjese plina na izlazu iz dehidracije na OPPM*

SVOJSTVA SMJESE PLINA	
Temperatura (^oC)	-20,00
Tlak (bar)	30
Molarna masa (kg/kmol)	43,845
Maseni protok (kg/h)	49 167

Na Objektima frakcionacije Ivanić Grad nalazi se postrojenje za dodatno stlačivanje i hlađenje CO_2 te pumpe za njegov transport prema bušotinama na naftnim poljima Ivanić i Žutica. Na lokaciji kompresorske stanice CO_2 se stlačuje klipnim kompresorima pognojenim elektromotorima snage 2·710 kW, s tlaka od 29 bar na tlak od 90 bar. Nakon stlačivanja na 90 bar, rashladnim sustavom snižava se temperatura CO_2 na 33 ^oC (temperatura ukapljivanja) te se medij usmjerava na višestupanjsku horizontalnu centrifugalnu pumpu na elektromotorni pogon, kojom se postiže potrebni tlak za utiskivanje. Nakon stlačivanja, CO_2 se otprema cjevovodom vanjskog promjera 254 mm (10 in.) do izlaznog čvora iz Objekata frakcionacije Ivanić Grad, odnosno prema eksploatacijskim poljima Ivanić i Žutica. Na ***slici 10-4.*** prikazan je pojednostavljeni tehnološki proces stlačivanja i pripreme CO_2 za transport prema eksploatacijskim poljima Ivanić i Žutica. Vrijednosti gustoće CO_2 u očekivanom rasponu tlaka i temperatura projekta *EOR* prikazane su u ***tablici 10-3.***



Slika 10-4. *Pojednostavljeni prikaz tehnološkog procesa pripreme i transporta CO_2 (INA-Industrija nafte d.d., 2010)*

Tablica 10-3. *Vrijednosti gustoće CO_2 u očekivanom rasponu tlaka i temperature, kg/m^3 (INA-Industrija nafte d.d., 2007)*

Temperatura (°C) / Tlak (bar)	-20	-10	0	10	20	30
200	1 094,812	1 058,791	1 020,927	980,760	937,723	891,127
100	1 063,955	1 021,468	974,642	921,302	857,159	771,414
90	1 060,416	1 017,020	968,806	913,099	844,105	743,739
80	1 056,770	1 012,393	962,634	904,154	828,810	699,939
5	10,941	10,465	10,033	9,640	9,279	8,946
4	8,669	8,303	7,969	7,663	7,381	7,121
3	6,442	6,177	5,934	5,711	5,505	5,314

Kolektorski dio cjevovoda obuhvaća dionicu od ograde Objekata frakcionacije Ivanić Grad do Sekcijskog čvora-1 (SČ-1), gdje je odvajanje za polje Ivanić, te od Sekcijskog čvora-1 (SČ-1) do Sekcijskog čvora-32 (SČ-32), gdje je prvo grananje trasa na polju *Žutica*. Cjevovod je projektiran prema zahtjevima *Pravilnika o tehničkim uvjetima i normativima za siguran transport tekućih i plinovitih ugljikovodika magistralnim naftovodima i plinovodima za međunarodni transport "Službeni list SFRJ" br. 26/85* i *„Narodne novine“ br. 53/91*. Najveća brzina strujanja u kolektorskom dijelu cjevovoda je 1,83 m/s. Odabrani materijal cjevovoda za CO_2 je *L 360 NB* prema standardu *EN 10208-2* (*Steel number 1.0582, API 5L*

X52). Na glavni kolektor priključen je sustav cjevovoda od ugljičnog čelika vanjskih promjera 219,10 mm (8 in.), 168,3 mm (6 in.), 114,30 mm (4 in.) i 60,30 mm (2 in.), koji završavaju na erupcijskim uređajima utisnih bušotina naftnog polja Ivanić. Unutar eksploatacijskog polja Ivanić izgrađen je novi cjevovod od ugljičnog čelika vanjskog promjera 219,10 mm (8 in.) od sabirne stanice Iva-1 (SS Iva-1) do utisnih bušotina i drugi, vanjskog promjera 168,30 mm (6 in.), od sabirne stanice Iva-2 (SS Iva-2) za naizmjenično utiskivanje CO_2 i vode. Cjevovodi vanjskog promjera 219,10 mm (8 in.) i 168,30 mm (6 in.) su ukupne duljine 7 300 m, dok su pojedini odvojci cjevovoda do utisnih bušotina također od ugljičnog čelika, ali vanjskog promjera 114,30 mm (4 in.) i 60,30 mm (2 in.), ukupne duljine 4 700 m. Postavljanjem sekcijskih konusnih slavina na pojedine dijelove cjevovoda omogućeno je odvajanje pojedinih sekcija u slučaju havarije ili puknuća kako bi se moglo nesmetano utiskivati na ostalom dijelu naftnog polja. Podaci o dionicama cjevovoda prikazani su u ***tablici 10-4.*** Okvirna duljina cjevovoda od Objekata frakcionacije Ivanić Grad do najudaljenije bušotine iznosi 15 000 m. Temperatura CO_2 na izlazu iz pumpi na lokaciji kompresorske stanice Objekata frakcionacije Ivanić Grad je 35 °C.

U postupku projektiranja cjevovoda uzeta je u obzir gustoća naseljenosti područja i pripadajući zaštitni pojas cjevovoda. Iako trasa cjevovoda prolazi područjem sva četiri razreda naseljenosti i kroz zaštitni pojas naseljenih zgrada, cjevovodna instalacija je projektirana prema najstrožem kriteriju za 4. razred odnosno za zaštitni pojas naseljenih zgrada. Koeficijent sigurnosti za odabrani razred je 2,5.

Tablica 10-4. *Duljine dionica cjevovoda s pripadajućim vanjskim i unutarnjim promjerima cjevovoda, od Objekata frakcionacije Ivanić Grad do utisnih bušotina polja Ivanić (*INA-Industrija nafte d.d., 2008*)*

Dionica cjevovoda	**Duljina trase L (m)**	**Vanjski promjer cijevi D_v (mm)**	**Unutarnji promjer cijevi D_u (mm)**
Objekti frakcionacije Ivanić Grad (OFIG) -Sekcijski čvor 1(SČ-1)	4136	219,10	193,70
Sekcijsk čvor 1(SČ-1) - Čvor 2 (T2)	219	219,10	193,70
Čvor 2 (T2) - IVA-82	209	60,30	49,22
Čvor 2 (T2) - Čvor 3 (T3) (Sekcijski čvor 2, SČ2)	450	219,1	193,70
Čvor 3 (T3) - Čvor 4 (T4)	906	168,30	146,36

Čvor 4 (T4) - IVA-44	761	60,30	49,22
Čvor 4 (T4) – Čvor 5 (T5)	233	168,30	146,36
Čvor 5 (T5)-IVA-28	4	60,30	49,22
Čvor 5 (T5) - Čvor 6 (T6)	275	168,30	146,36
Čvor 6 (T6)-IVA-18	271	60,30	49,22
Čvor 6 (T6) - Čvor 7 (T7)	285	168,30	146,36
Čvor 7 (T7) – Čvor 8 (T8)	322	168,30	146,36
Čvor 8 (T8) – IVA-31	202	60,30	49,22
Čvor 8 (T8) – Čvor 9 (T9) (Sekcijski čvor 3, SČ3)	397	168,30	146,36
Čvor 9 (T9) - IVA-54	32	60,30	49,22
Čvor 9 (T9) – Čvor 10 (T10)	666	168,30	146,36
Čvor 10 (T10) – IVA-63	20	60,30	49,22
Čvor 10 (T10) – Čvor 11 (T11)	605	168,30	146,36
Čvor 11 (T11) – IVA-52	14	60,30	49,22
Čvor 11 (T11) – Čvor 12 (T12)	820	168,30	146,36
Čvor 12 (T12) – Čvor 13 (T13)	151	114,30	97,18
Čvor 12 (T12) –Čvor 3 (T3) (Sekcijski čvor 2, SČ2)	912	168,30	146,36
Čvor 13 (T13) – IVA-8	15	60,30	49,22
Čvor 13 (T13) – IVA-70	509	168,30	146,36
Čvor 7 (T7) – Čvorr 14 (T14)	62	168,30	146,36
Čvor 14 (T14) – Čvor 15 (T15)	991	168,30	146,36
Čvor 15 (T15) – IVA-80	216	60,30	49,22
Čvor 15 (T15) – Sekcijski čvor 4 (SČ4)	190	168,30	146,36
Sekcijski čvor 4 (SČ4) - Čvor 16 (T16)	170	114,30	97,18
Čvor 16 (T16) – IVA-59	6	60,30	49,22
Čvor 16 (T16) – Čvor 17 (T17)	29	114,30	97,18
Čvor 17 (T17) – Čvor 21 (T21)	386	60,30	49,22
T21-IVA84	6	60,30	49,22
Čvor 17 (T17) – Čvor 18 (T18)	326	114,30	97,18
Čvor 18 (T18) – Čvor 19 (T19)	457	114,30	97,18
Čvor 19 (T19) – IVA-46	47	60,30	49,22
Čvor 19 (T19) – Čvor 20 (T20)	483	114,30	97,18
Čvor 20 (T20) – IVA-5	361	60,30	49,22

10.1.1. Optimiranje transportnog sustava CO_2 za utiskivanje u polje Ivanić

Za simulaciju protjecanja CO_2 cjevovodom, od pumpe do vrha perforacija utisne bušotine naftno-plinskog polja Ivanić, provedenu u okviru doktorskog rada odabran je program *HYSYS*. Program se često primjenjuje kao inženjerska platforma za projektiranje i modeliranje procesa u naftnoj industriji (od procesa istraživanja i eksploatacije ugljikovodika, kriogenih postrojenja, do rafinerijskih i kemijskih procesa). Modul *PIPE SEGMENT* se koristi za simulaciju različitih situacija jednofaznog ili višefaznog protoka u cjevovodu. Potrebno je podijeliti cjevovod na određeni broj istih odsječaka, a proračun se radi za svaki pojedini odsječak. Primjerice, kod određivanja pada tlaka u cjevovodu, ukoliko se zada tlak i temperatura na jednom kraju cjevovoda, program postavlja energetsku i masenu bilancu za svaki segment, a izlazni tlak tog odsječka se uzima kao ulazni podatak za proračun sljedećeg. Proračun je moguće izvesti zadavanjem početnih ili konačnih vrijednosti određenih parametara. Procedura izračuna obično počinje na krajnjoj točki, na kojoj je definirana temperatura pa se izračuni provode unazad. Na drugom kraju cijevi *HYSYS* uspoređuje izračunata rješenja s drugim poznatim informacijama i zadanim specifikacijama te, ukoliko je potrebno, ponovno pokreće izračun s novim setom ulaznih podataka.

Korišteni model sustava utiskivanja obuhvaća sljedeće elemente:

(a) cjevovod za transport CO_2 od pumpe do utisne bušotine,

(b) vertikalni dio uzlaznog niza cijevi od ušća bušotine do vrha perforacija.

(a) Cjevovod za transport CO_2

U okviru disertacije provedena je simulacija protjecanja fluida kroz cjevovod, za cjevovod ukupne duljine 9 627 m. Cjevovod predstavlja dio postojećeg sustava za utiskivanje CO_2 u polje Ivanić koji se koristi za potrebe projekta *EOR,* a obuhvaća kolektorski dio cjevovoda vanjskog promjera 219,1 mm (8 in.), odnosno dionicu od ograde Objekata frakcionacije Ivanić Grad (pogon Etan) do Sekcijskog čvora-1 (SČ-1) duljine 4 136 m, zatim dionice vanjskog promjera 219,10 mm (8 in.) od Sekcijskog čvora 1 (SČ-1) do Čvora 2 (T2) u duljini od 219 m i od Čvora 2 (T2) - Čvora 3 (T3) duljine 450 m, dionice vanjskog promjera 188,30 mm (6 in.) i 114,30 mm (4 in.), duljine 3195 m, odnosno 1 266 m te dionicu vanjskog promjera 60,30 mm (2 in.) duljine 361 m, koji završava na erupcijskom uređaju utisne bušotine Iva-5. Dionice korištene u modelu s pripadajućim duljinama, vanjskim i unutarnjim promjerima cjevovoda prikazane su u ***tablici 10-5.***

Tablica 10-5. *Dionice korištene u HYSYS simulaciji s pripadajućim duljinama, vanjskim i unutarnjim promjerima cjevovoda*

Duljina trase L (m)	**Vanjski promjer cijevi D_v (mm)**	**Unutarnji promjer cijevi D_u (mm)**
4805	219,10	193,70
3195	168,30	146,36
1266	114,30	97,18
361	60,30	49,22

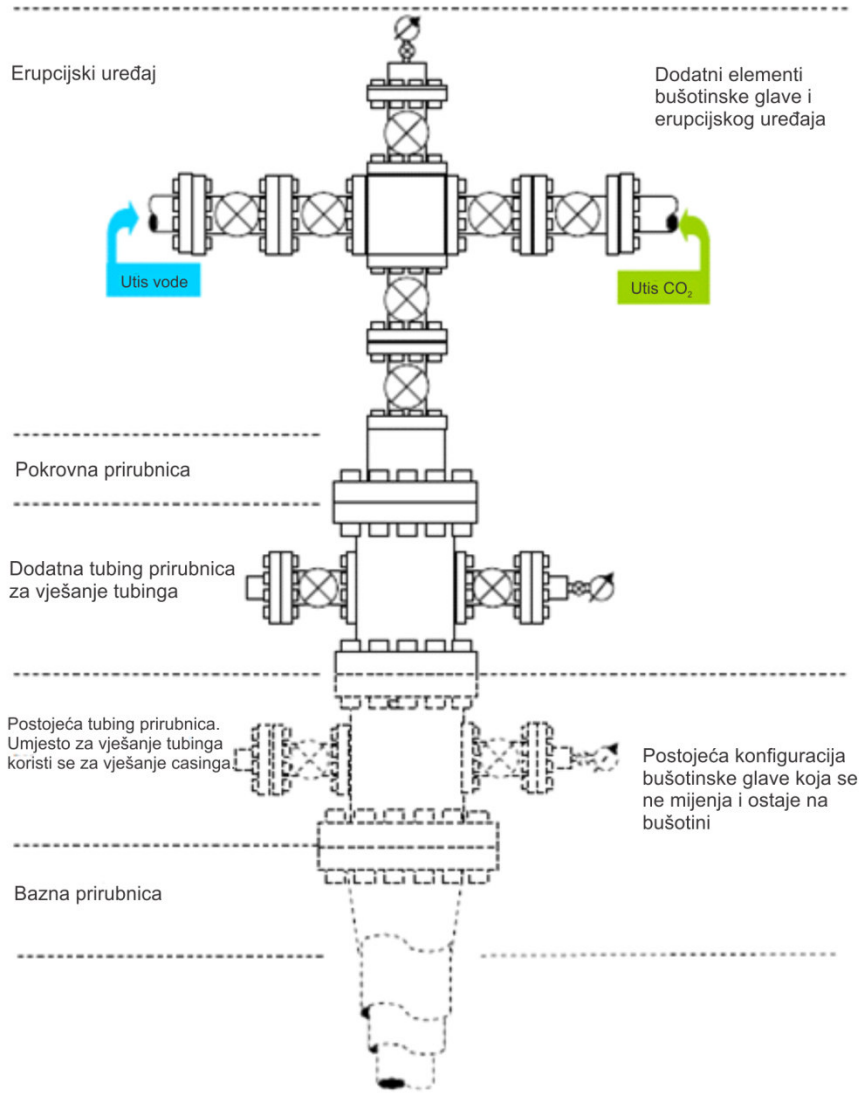
Podaci o cjevovodu preuzeti su iz *Strojarskog projekta Razvodni i utisni cjevovodi i instalacije na polju Ivanić (2008).*

Cjevovod je ukopan na dubini od 1,2 m. Prema DEREŽIĆ & VUČETĆ (2011) prosječna ljetna temperatura tla na dubini 1 m iznosi 6,7 °C, dok je prosječna zimska temperatura tla 18,7 °C te je kao prosječna temperatura tla u *HYSYS* simulaciji korištena temperatura od 12,7 °C. Gubitak topline uslijed interakcije CO_2 i okoline prilikom transporta CO_2 od pumpe do vrha perforacija, procijenjen je unutar programa *HYSYS* za cjevovod položen u glinovitoj zemlji toplinske provodljivosti 0,75 W/m^2/K.

(b) Utisna bušotina naftno-plinskog polja Ivanić

U modelu se koristi tipska bušotina za naizmjenično utiskivanje CO_2 i vode na eksploatacijskom polju Ivanić (***slike 10-5.*** i ***10-6.***). Podaci o bušotini za utiskivanje CO_2 preuzeti su iz „Rudarskog projekta eksploatacije ugljikovodika na eksploatacijskom polju Ivanić, Dopune 4“ *(INA-Industrija nafte d.d., 2013).* Tipska konstrukcija postojećih bušotina, promjer, kvaliteta i dubina ugradnje kolone zaštitnih cijevi, proizvodno raskrivanje intervala, zahtjevi za kvalitetu materijala i elementi opreme proizvodnih bušotina i bušotina za utiskivanje vode sukladni su rješenjima opisanim u „Glavnom rudarskom projektu naftno-plinskog polja Ivanić“ *(INA-Industrija nafte d.d., 1991).* Sustavni pristup korišten pri projektiranju podzemne i nadzemne opreme za utiskivanje CO_2 opisan je u radu „Projektiranje optimalnog sustava dubinske i površinske opreme bušotina u sklopu postrojenja pilot projekta istiskivanja nafte utiskivanjem ugljik(IV) oksida na naftnom polju Ivanić“ (LEŠKOVIĆ & NOVOSEL (2003).

Ušće bušotine opremljeno je standardnom bušotinskom glavom za radni tlak od 350 bar (***slika 10.5.***) Erupcijski uređaj ima dva glavna zasuna i po dva bočna zasuna sa svake strane. Pokrovna prirubnica i dijelovi armature erupcijskog uređaja izloženi protoku utisnog fluida izrađeni su od materijala otpornog na koroziju (AISI 410).



Slika 10-5. *Prikaz bušotinske glave za naizmjenično utiskivanje CO_2 i vode (*INA-Industrija nafte d.d., 2013*)*

Bušotina je zacijevljena (***slika 10-6.***):

- uvodnom kolonom vanjskog promjera 339,7 mm (13 $^3/_8$ in.),
- tehničkom kolonom vanjskog promjera 244,5 mm (9 $^5/_8$ in.),
- proizvodnom kolonom vanjskog promjera 139, 7 mm(5 ½ in.),
- dodatnom kolonom vanjskog promjera101,6 mm (4 in.), koja je u funkciji proizvodne kolone.

Uvodna kolona zacementirana je do ušća bušotine, dok je proizvodna kolona zacementirana od dna do dubine od 800 m. Bušotinska oprema je dimenzionirana prema promjeru tubinga i omogućava siguran rad bušotine. U slučaju nepredviđene havarije na ušću,

sprječava otvorenu erupciju, a istovremeno omogućava izvođenje mjerenja i ispitivanja bušotine.

Prema ***slici 10-6.***, u bušotinu je naknadno ugrađena dodatna kolona zaštitnih cijevi vanjskog promjera 101,60 mm (4 in.) jer je procijenjeno da postojeće stanje eksploatacijskih kolona zaštitnih cijevi ne zadovoljava očekivane uvjete utiskivanja (maksimalni tlak, mehanička naprezanja, otpornost na koroziju). S ciljem maksimiziranja unutarnjeg promjera odabrana je kolona zaštitnih cijevi bez ojačanja na spojnicama (engl. *Flush Joint*) s premium plinotijesnim navojem. Mehanička svojstva odabranih materijala dodatne kolone zaštitnih cijevi zadovoljavaju tehničko-sigurnosne zahtjeve. Dio kolone zaštitnih cijevi izložen bušotinskim fluidima, od minimalno 20 m ispod perforacija do minimalno 20 m iznad perforacija, izrađen je od kromiranog čelika *Duplex Cr25*, dok je ostatak kolone zaštitnih cijevi od ugljičnog čelika *R-95*.

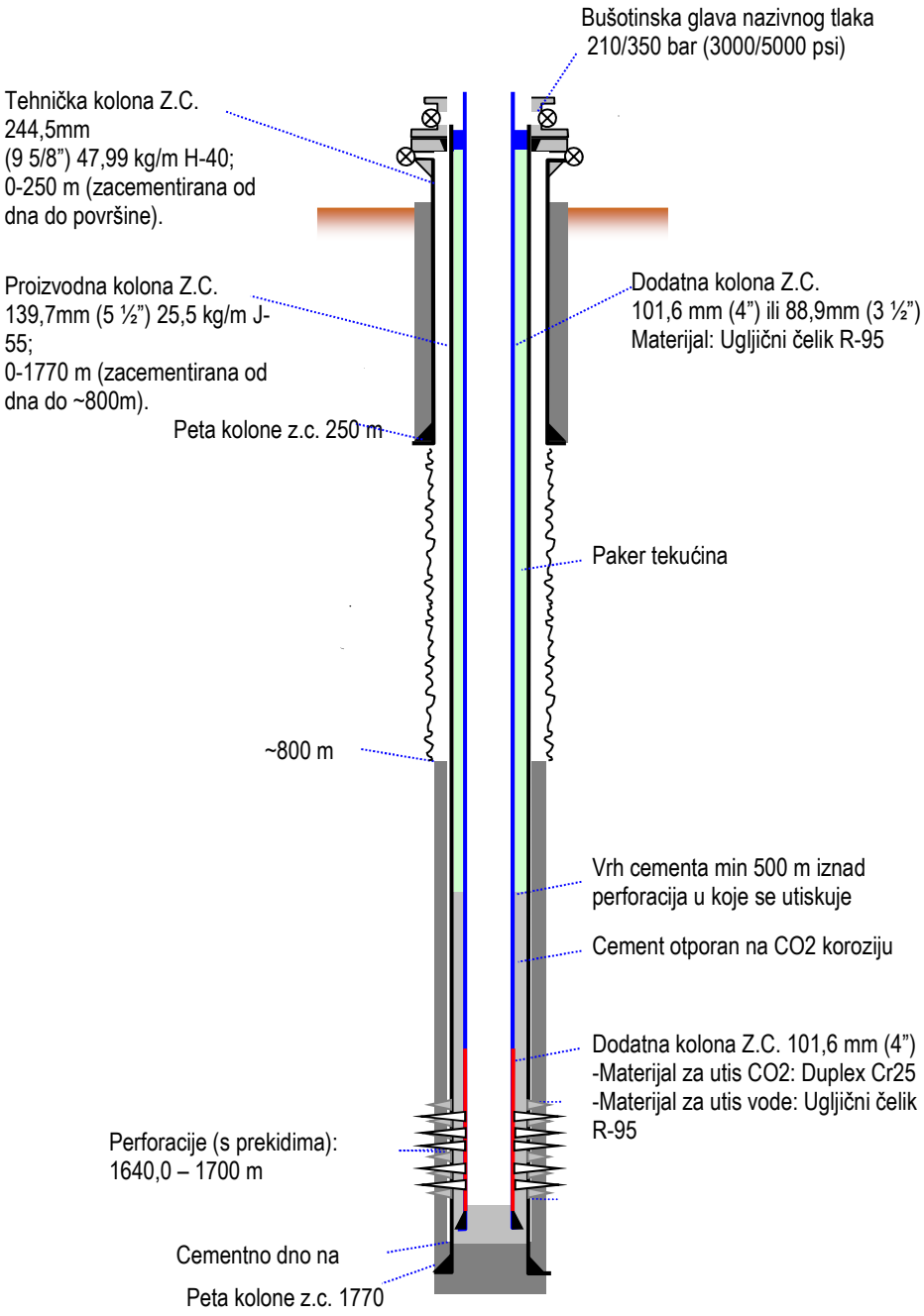
Međuprostor između proizvodne kolone zaštitnih cijevi i dodatne kolone zaštitnih cijevi ispunjen je cementnom kašom otpornom na CO_2. Nezacementirani dio prstenastog prostora između postojećeg i dodatne kolone zaštitnih cijevi ispunjen je paker-tekućinom (voda ili otežana voda) obrađena inhibitorima korozije. Dodatna kolona zaštitnih cijevi obješena je na tubing prirubnicu. Cementacija proizvodne kolone zaštitnih cijevi vanjskog promjera 101,60 mm (4 in.) izvedena je po *Perkinsovoj metodi* s nahodnim čepom, podizanjem stupca cementne kaše do minimalno 500 m iznad najplićih perforacija (***slika 10-6.***).

Sastav podzemne opreme utisne bušotine čine (***slika 10-6.***):

- paker, koji omogućava odvajanje i nadzor nad prstenastim prostorom. Postavljen između vrha perforacija i vrha sekcije kolone zaštitnih cijevi izrađene od nehrđajućeg čelika *Duplex Cr25*,
- vodilica ili peta za aktiviranje pakera,
- prijelaz za odlaganje, koji se ugrađuje ispod pakera, a omogućava odsjedanje mjernih instrumenata i postavljanje čepova za izolaciju tubinga, odnosno odsjedanje utisnog sigurnosnog ventila,
- utisni sigurnosni ventil koji automatskim zatvaranjem onemogućava dotok fluida iz sloja u tubing kod prestanka utiskivanja,
- sigurnosna spojnica, koja se ugrađuje iznad pakera, a ispod kliznih vrata radi otpajanja i vađenja gornjeg dijela ugrađene opreme,

- klizna vrata, koja se ugrađuju iznad pakera, a omogućavaju komunikaciju između tubinga i prstenastog prostora pri "liftiranju" i gušenju bušotine,
- niz tubinga vanjskog promjera 60,32 mm (2 $^{3}/_{8}$ in.), kvalitete čelika *L-80*, koji je s unutarnje strane zaštićen od korozije ugrađenim zaštitnim cijevima od stakloplastike (*GRE-LND*). Unutarnji promjer ugrađene cijevi od stakloplastike iznosi 44,45 mm (1,75 in.). Prstenasti prostor između tubinga i zaštitnih cijevi ispunjen je odgovarajućom paker-tekućinom (voda ili otežana voda), koja je obrađena inhibitorima korozije. Za vješanje niza tubinga ugrađena je nova tubing prirubnica.

Perforacije se nalaze na dubini od 1 640 m do 1 700 m.



Slika 10-6. *Prikaz tipske bušotine za utiskivanje CO_2 na polju Ivanić (INA-Industrija nafte d.d., 2013)*

U simulaciji *HYSYS* korišteni su podaci za tubing unutarnjeg promjera 44,45 mm (1,75 in.), duljine 1 650 m, s elevacijom koja odgovara dubini 1 640 m. Koeficijent ukupnog prijenosa topline u bušotini iznosi 15 $W/m^2/K$.

Za potrebe potencijalnog skladištenja CO_2 modelirani su uvjeti transporta za dva slučaja:

(a) CO_2 u tekućem stanju (hladni CO_2) i

(b) CO_2 u superkritičnom stanju.

Sastav korištenog ulaznog fluida prikazan je u ***tablici 10-1***. Maseni protok od 3 500 kg/h dobiven je na temelju dostupnih podataka iz literature te imajući u vidu stvarni maseni protok koji se koristi u projektu *EOR* (***tablica 10-2.***). Od stvarnog masenog protoka na izlazu iz dehidracije na OPPM , koji iznosi 49 167 kg/h, u polje Ivanić planira se utiskivati do 33 333 kg/h u 16 utisnih bušotina. Preostalih 15 833 kg/h utiskivat će se u polje *Žutica*. Sustav za utiskivanje čine cjevovod za transport (*PIPE-100*) i utisna bušotina, odnosno proizvodni niz cijevi-tubing (prikazana kao *PIPE-101*). Prikazan je u ***Prilogu 3***. Točka 1 označava točku ulaza u cjevovod, točka 2 označava točku izlaza iz cjevovoda, dok točka 3 predstavlja točku izlaza iz bušotine pa parametri prikazani za tu točku vrijede kao uvjeti na dnu bušotine. U programu su izračunati parametri fluida (gustoća, Z faktor, viskoznost i kinematička viskoznost, udio plinske faze, udio plinovite faze), cjevovoda i bušotine kod utiskivanja i to za slučajeve transporta tekućeg (hladnog) CO_2, (***tablice 10-6. – 10-11.***) i superkritičnog CO_2 (***tablica 10-12.*** i ***10-13.***).

Za proračun svojstava CO_2 u kapljevitom stanju odabrana je Peng-Robinsonova jednadžba stanja, dok je za CO_2 u pregrijanom (superkritičnom) području odabrana je Redlich-Kwongova jednadba stanja. NOVOSEL (2009) preporuča korištenje navedenih jednadžbi stanja za analitička razmatranja utiskivanja na polju Ivanić.

Proračun je proveden za uvjete transporta i utiskivanja ugljikova dioksida, u čijem se rasponu CO_2 nalazi u tekućem stanju, tj. za tlak na ulazu u cjevovod od 70 bar i temperature na ulazu u cjevovod od -50 °C, 10 °C i 27 °C, zatim za tlak na ulazu u cjevovod od 60 bar i temperature na ulazu u cjevovod od -50 °C, 10 °C i 20 °C te tlak na ulazu u cjevovod od 50 bar i temperature na ulazu u cjevovod od -40 °C, -15 °C i 9 °C, kao i za uvjete u čijem su rasponu osigurani transport i utiskivanje CO_2 u superkritičnom stanju, odnosno za tlak na ulazu u cjevovod od 200 bar i temperature na ulazu u cjevovod od -40 °C, -15 °C i 9 °C.

Simulacija transporta i utiskivanja CO_2 u programu *HYSYS*, pokazuje da fluid ostaje u tekućem stanju cijelo vrijeme transporta cjevovodom (do ušća bušotine) u rasponu temperatura na ulazu u cjevovod od -50 do 27 °C pri tlaku od 70 bar, zatim u rasponu temperatura na ulazu u cjevovod od -50 do 20 °C pri tlaku od 60 bar, kao i u granicama temperatura od -40 do 10 °C pri tlaku od 50 bar. Već je ranije naznačeno da izlaz iz Objekata frakcionacije Ivanić Grad predstavlja početnu točku modela transporta CO_2 izrađenog u

okviru ove disertacije. Iz smjera Objekata za preradu plina Molve do Objekata frakcionacije Ivanić Grad dolazi plinoviti CO_2 pri uvjetima tlaka od 29 bar i temperature u rasponu od 15 do 20 °C. Na Objektima frakcionacije Ivanić Grad nalazi se postrojenje za dodatno komprimiranje CO_2 te hlađenje, odnosno ukapljivanje CO_2 i transport pumpama prema utisnim bušotinama, kojim se mogu postići zahtijevani uvjeti tlaka i temperature pri kojima je plin u tekućem stanju.

Sa stanovišta ponašanja tekućeg CO_2 u opisanom transportnom sustavu, primjenjivi su sustavi koje karakteriziraju tlak na ulazu u cjevovod u rasponu od 60 bar do 70 bar i temperatura na ulazu u cjevovod u rasponu od 10 do 20 °C. Prednosti ovih sustava su u tome što zahtijevaju niži tlak, a time i manju potrošnju energije, ali budući da se radi o graničnim uvjetima, promjene tlaka i temperature mogu uzrokovati pojavu plinske faze te je potrebno stalno praćenje i održavanje uvjeta radi sprječavanja ulaza u dvofazno područje. Analizom rezultata ovdje provedene simulacije, proizlazi da se fluid, koji je cijelo vrijeme transporta bio u tekućem stanju, prolaskom kroz bušotinu, s obzirom na dubinu perforacija zagrijava pa je na ulazu u perforacije on u superkritičnom stanju.

Prema mnogim autorima, sukladno prijašnjim navodima, najdjelotvorniji način transporta CO_2 je upravo u superkritičnom stanju, dakle pri uvjetima tlaka iznad 73,9 bar i temperature iznad 31,1 °C Simulacija transporta i utiskivanja u superkritičnom području sustava kojeg karakterizira tlak na ulazu u cjevovod od 90 bar i temperatura na ulazu u cjevovod od 50 °C nije pokazala dobre rezultate (***tablice 10-12.*** i ***10-13***.). Zbog malog masenog protoka fluida (3 500 kg/h), definiranog na temelju realnih količina koje se utiskuju za potrebe povećanja iscrpka, a razmjerno količinama koje se utiskuju u jednu bušotinu, odnosno radi velikog promjera cjevovoda te velikog koeficijenta prijenosa topline, CO_2 nije moguće održati u superkritičnim uvjetima cijelo vrijeme transporta. Zadovoljavajući rezultati nisu dobiveni niti s dvostruko većim masenim protokom (7 000 kg/h).

Tablica 10-6. *Prikaz parametara fluida kod transporta i utiskivanja CO_2 u tekućem stanju, za tlak na ulazu u cjevovod od 70 bar*

Tlak na početku cjevovoda (bar)	Parametri koji se prate	Temperatura - 50 °C			Temperatura 10°C			Temperatura 27°C		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3
70	Maseni protok (kg/h)	3 500	3 500	3 500	3 500	3 500	3 500	3 500	3 500	3 500
	Gustoća (kg/m^3)	1 161	918,9	751	895,2	882,5	734,5	609,4	834,5	713,7
	Udio plinske faze (%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Udio tekuće faze (%)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
	Z faktor	0,1425	0,1432	0,4159	0,1456	0,1463	0,4129	0,2018	0,1521	0,4096
	Viskoznost (mPa·s)	0,2274	0,0097	0,0052	0,0091	0,0088	0,0051	0,0052	0,0094	0,0050
	Kinem. viskoznost (10^{-6} m^2/s)	0,1958	0,1053	0,0069	0,1012	0,001	0,0067	0,0085	0,0094	0,0070

Tablica 10-7. *Prikaz parametara za plinovod i utisnu bušotinu, tlak na ulazu u cjevovod iznosi 70 bar*

Tlak na početku cjevovoda (bar)	Parametri koji se prate	Temperatura - 50 °C		Temperatura 10°C		Temperatura 27°C	
		Pipe 100 (cjevovod)	Pipe-101 (bušotina)	Pipe 100 (cjevovod)	Pipe-101 (bušotina)	Pipe 100 (cjevovod)	Pipe-101 (bušotina)
70	Pad tlaka (bar)	0,25	-120,5	0,26	-115,6	0,27	-109,6
	Tlak na ušću buš. (bar)	-	69,8	-	69,7	-	69,7
	Tlak na dnu buš. (bar)	-	190,2	-	185,3	-	179,3
	Temp.na ušću buš. (ºC)		6,481	-	11,66	-	16,59
	Temp. na dnu buš. (ºC)	-	48,02	-	49,09	-	50,23
	Promjena temperature (ºC)	56,48	41,54	1,66	37,43	-10,41	33,73
	Brzina strujanja fluida na ulazu u cjevov. /buš. (m/s)	0,0028	0,7287	0,0037	0,7586	0,0056	0,8023
	Brzina strujanja fluida na izlazu iz cjevov./ buš. (m/s)	0,5555	0,8915	0,5696	0,9115	0,6116	0,9380
	Gubitak topline (kJ/h)	$-4{,}301\cdot10^5$	$-2{,}456\cdot10^5$	$-1{,}821\cdot10^4$	$-2{,}065\cdot10^5$	$1{,}926\cdot10^5$	$-1{,}667\cdot10^5$

Tablica 10-8. *Prikaz parametara fluida kod transporta i utiskivanja CO_2 u tekućem stanju, za tlak na ulazu u cjevovod od 60 bar*

Tlak na početku cjevovoda (bar)	Parametri koji se prate	Temperatura- 50 °C			Temperatura 10°C			Temperatura 20°C		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3
60	Maseni protok (kg/h)	3 500	3 500	3 500	3 500	3 500	3 500	3 500	3 500	3 500
	Gustoća (kg/m^3)	1 158	908,9	712,2	881	867,3	689,4	750,4	845	675,6
	Udio plinovite faze (%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Udio tekuće faze (%)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
	Z faktor	0,1224	0,1241	0,4027	0,1268	0,12755	0,3795	0,1438	0,1298	0,3993
	Viskoznost (mPa·s)	0,2269	0,0096	0,0050	0,0090	0,0087	0,0070	0,0069	0,0082	0,0049
	Kinem. viskoznost (10^{-6} m^2/s)	0,1959	0,1061	0,0070	0,1018	0,0099	0,0049	0,0092	0,0097	0,0072

Tablica 10-9. *Prikaz parametara za plinovod i utisnu bušotinu, tlak na ulazu u cjevovod iznosi 60 bar*

Tlak na početku cjevovoda (bar)	Parametri koji se prate	Temperatura -50 °C		Temperatura 10°C		Temperatura 20°C	
		Pipe 100 (cjevovod)	Pipe-101 (bušotina)	Pipe 100 (cjevovod)	Pipe-101 (bušotina)	Pipe 100 (cjevovod)	Pipe-101 (bušotina)
60	Pad tlaka (bar)	0,25	-115,7	0,26	-190,70	0,26	-106,3
	Tlak na ušću buš. (bar)	-	59,8	-	59,7	-	59,7
	Tlak na dnu buš. (bar)	-	175,5	-	169,5	-	166,0
	Temp.na ušću buš. (^oC)	-	6,146	-	11,61	-	14,06
	Temp. na dnu buš. (^oC)	-	49,51	-	50,71	-	51,39
	Promjena temp. (^oC)	56,16	43,34	1,61	39,10	-5,94	37,32
	Brzina strujanja fluida na ulazu u cjevov. /buš. (m/s)	0,0028	0,7366	0,0037	0,7719	0,0043	0,7923
	Brzina strujanja fluida na izlazu iz cjevov./ buš. (m/s)	0,5615	0,9401	0,5884	0,9712	0,6039	0,9909
	Gubitak topline (kJ/h)	$-4,351\cdot10^5$	$-2,717\cdot10^5$	$-1,913\cdot10^4$	$-2,314\cdot10^5$	$9,217\cdot10^4$	$-2,128\cdot10^5$

Tablica 10-10. *Prikaz parametara fluida kod transporta i utiskivanja CO_2 u tekućem stanju, za tlak na ulazu u cjevovod od 50 bar*

Tlak na početku cjevovoda (bar)	Parametri koji se prate	Temperatura -40 °C			Temperatura -15°C			Temperatura 9°C		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3
50	Maseni protok (kg/h)	3 500	3 500	3 500	3 500	3 500	3 500	3 500	3 500	3 500
	Gustoća (kg/m^3)	1 120,0	893,6	681,3	1017,0	878,5	671,5	873,3	851,7	653,5
	Udio plinovite faze (%)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
	Udio tekuće faze (%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Z faktor	0,1010	0,1050	0,3872	0,1004	0,1061	0,3867	0,1070	0,1082	0,3857
	Viskoznost (mPa·s)	0,1954	0,0095	0,0049	0,1354	0,0091	0,0048	0,0090	0,0086	0,0047
	Kinem. viskoznost (10^{-6} m^2/s)	0,1745	0,1063	0,0071	0,1331	0,1042	0,0072	0,1034	0,1009	0,0073

Tablica 10-11. *Prikaz parametara za plinovod i utisnu bušotinu, tlak na početku cjevovoda iznosi 50 bar*

Tlak na početku cjevovoda (bar)	Parametri koji se prate	Temperatura -40°C		Temperatura -15°C		Temperatura 9°C	
		Pipe 100 (cjevovod)	Pipe-101 (bušotina)	Pipe 100 (cjevovod)	Pipe-101 (bušotina)	Pipe 100 (cjevovod)	Pipe-101 (bušotina)
50	Pad tlaka (bar)	0,25	-111,6	0,26	-109,3	0,27	-105,0
	Tlak na ušću buš. (bar)	-	49,8	-	49,7	-	49,7
	Tlak na dnu buš. (bar)	-	161,4	-	159,1	-	154,8
	Temp.na ušću buš. (^oC)	-	6,420	-	8,327	-	11,34
	Temp. na dnu buš. (^oC)	-	49,39	-	49,85	-	50,55
	Promjena temp. (^oC)	46,42	42,97	23,33	41,52	1,536	39,21
	Brzina strujanja fluida na ulazu u cjevov. /buš. (m/s)	0,0029	0,7492	0,0032	0,7621	0,0038	0,7860
	Brzina strujanja fluida na izlazu iz cjevov./ buš. (m/s)	0,5711	0,9826	0,5809	0,9970	0,6005	1,024
	Gubitak topline (kJ/h)	$-3,807\cdot 10^5$	$-2,789\cdot 10^5$	$-2,195\cdot 10^5$	$-2,656\cdot 10^5$	$-2,038\cdot 10^4$	$-2,432\cdot 10^5$

Tablica 10-12. *Prikaz parametara fluida kod transporta i utiskivanja superkritičnog CO_2 za tlak na ulazu u cjevovod od 90 bar*

Tlak na početku cjevovoda (bar)	Parametri koji se prate	Temperatura 50 °C		
		1	2	3
90	Maseni protok (kg/h)	7 000	7 000	7 000
	Gustoća (kg/m^3)	283,6	552,3	789,3
	Udio plinovite faze (%)	100,00	0,00	0,00
	Udio tekuće faze (%)	0,00	100,00	100,00
	Z faktor	0,5179	0,2884	0,3762
	Viskoznost (mPa·s)	0,0025	0,0039	0,0053
	Kinem. viskoznost (10^{-6} m^2/s)	0,0088	0,0076	0,0067

Tablica 10-13. *Prikaz parametara za plinovod i bušotinu kod transporta i utiskivanja superkritičnog CO_2, tlak na ulazu u cjevovod iznosi 90 bar*

Tlak na početku cjevovoda (kPa)	Parametri koji se prate	Temperatura 50°C	
		Pipe 100 (cjevovod)	Pipe-101 (bušotina)
90	Pad tlaka (bar)	1,67	-87,72
	Tlak na ušću buš. (kPa)	-	88,33
	Tlak na dnu buš. (kPa)	-	176,0
	Promjena temp. (^oC)	-13,91	3,44
	Brzina strujanja fluida na ulazu u cjevov. /buš. (m/s)	0,2327	0,2564
	Brzina strujanja fluida na izlazu iz cjevov./ buš. (m/s)	1,954	1,696
	Gubitak topline (kJ/h)	$5,948\cdot 10^5$	$-4,542\cdot 10^5$

Sukladno ranijim navodima, kod postojećeg sustava za transport i utiskivanje CO_2 koji se koristi za projekt *EOR* na polju *Ivanić*, primijenjeni tlakovi i temperature omogućuju postizanje miješanja CO_2 i ležišne nafte, što rezultira većim iscrpkom. Taj sustav karakterizira tlak na ulazu u cjevovod od 200 bar i temperatura na ulazu u cjevovod od 35 °C, odnosno tlak na ušću bušotine od 190 bar i temperatura na ušću bušotine od 12 °C do 18 °C. Kod projekata geološkog skladištenja CO_2 postizanje uvjeta miješanja, što zahtijeva visoke tlakove, a time i veliku potrošnju energije, nije potrebno. Uzimajući u obzir zaključke recentnih istraživanja (VILARRASA et al., 2013), koja zastupaju transport CO_2 u superkritičnom stanju i njegovo utiskivanje u ležište u tekućem stanju, u okviru disertacije je napravljena modifikacija postojećeg sustava u programu *HYSYS*. Izrađeni model sustava za transport i utiskivanje, pored cjevovoda i utisne bušotine, čije su karakteristike identične karakteristikama u prethodnom modelu, obuhvaća i (***Prilog 4***):

d) razdjelnik dolaznog fluida (TEE 100)

e) izmjenjivač topline (E100).

Kod projekata transporta i skladištenja uvjeti transporta i utiskivanja CO_2 pažljivo se odabiru jer je potrebno je pronaći ravnotežu između sigurnosti transporta, učinkovitosti skladištenja i smanjenja rizika migracije utisnutog fluida. Odabrane temperature na ulazu u cjevovod od 40 °C, 65 °C i 80 °C i tlakovi na ulazu u cjevovod od 140 bar, 180 bar i 200 bar osiguravaju održavanje CO_2 u superkritičnom stanju cijelo vrijeme protjecanja cjevovodom, ali uz pretpostavljeni maseni protok >20 000 kg/h. Razdjelnikom dolaznog fluida omogućeno je usmjeravanje 8 000 kg/h CO_2 prema bušotini. Izmjenjivač topline postavljen je prije ulaska CO_2 u bušotinu. Ovisno o tlaku i temperaturi podešavana je potrebna snaga na izmjenjivaču topline, a s ciljem hlađenja superkritičnog fluida na temperaturu koja omogućuje da prilikom zagrijavanja na putu od ušća do perforacija CO_2 postigne temperaturu skladištenja u tekućem stanju. Rezultati simulacija prikazani su u ***tablicama 10-14. – 10-19***. Svi slučajevi simulacije protjecanja fluida kod temperatura na ulazu u cjevovod od 40 °C, 65 °C i 80 °C i tlaka na početku cjevovoda od 140 bar, 180 bar i 200 bar zadovoljavaju zahtijevane kriterije transporta CO_2 cjevovodom u superkritičnom stanju i njegovog utiskivanja u ležište u tekućem stanju. Kako bi se isto moglo ostvariti, u sustav je bilo potrebno dodati izmjenjivač topline koji hladi fluid na temperaturu potrebnu da on bude u tekućem stanju prilikom utiskivanja u ležište. S obzirom na potrošnju energije koja je potrebna da se ostvare zahtijevani uvjeti, slučaj simulacije kod ulaznih parametara temperature 40 °C i tlaka 140 bar odabire se kao najpogodniji.

Tablica 10-14. *Parametri fluida kod transporta superkritičnog i utiskivanja tekućeg CO_2 za tlak na ulazu u cjevovod od 140 bar*

Tlak na početku cjevovoda (kPa)	Parametri koji se prate	T= 45 °C; E=250 kW				T= 60°C; E=330 kW				T= 80°C; E=430 kW			
		Točke očitanja parametara				Točke očitanja parametara				Točke očitanja parametara			
		1	2	6	3	1	2	6	3	1	2	6	3
140	Maseni protok (kg/h)	20 000	20 000	8 000	8 000	20 000	20 000	8 000	8 000	20 000	20 000	8 000	8 000
	Gustoća (kg/m^3)	664,40	756,80	1 049,00	945,80	509,50	641,60	1 047,00	945,60	366,60	511,20	1 051,00	940,40
	Udio plinovite faze (%)	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00	100,00	100,00	0,00	0,00
	Udio tekuće faze (%)	100,00	100,00	100,00	100,00	0,00	100,00	100,00	100,00	0,00	0,00	100,00	100,00
	Z faktor	0,3494	0,2976	0,2521	0,5014	0,4350	0,3351	0,2491	0,4978	0,5702	0,3996	0,2445	0,4974
	Viskoznost (mPa·s)	0,0047	0,0050	0,1314	0,0061	0,0041	0,0046	0,1334	0,0060	0,0032	0,0040	0,1361	0,0062
	Kinem. viskoznost (10^{-6} m^2/s)	0,0071	0,0067	0,1278	0,0064	0,0079	0,0072	0,1274	0,0063	0,0086	0,0079	0,1294	0,0066

Tablica 10-15. *Parametri za cjevovod i bušotinu kod transporta superkritičnog i utiskivanja tekućeg CO_2 za tlak na ulazu u cjevovod od 140 bar*

Tlak na početku cjevovoda (bar)	Parametri koji se prate	T= 45 °C		T= 60°C		T= 80°C	
		Pipe 100 (cjevovod)	Pipe-101 (bušotina)	Pipe 100 (cjevovod)	Pipe-101 (bušotina)	Pipe 100 (cjevovod)	Pipe-101 (bušotina)
140	Pad tlaka (bar)	9,14	-141,90	10,74	-141,6	13,37	-142,10
	Tlak na ušću buš. (bar)	-	130,80	-	129,20	-	-126,50
	Tlak na dnu buš. (bar)	-	272,70	-	270,80	-	268,60
	Temperatura na ušću buš. (°C)	-	-12,39	-	-12,05	-	-13,49
	Temperatura na dnu buš. (°C)	-	30,10	-	30,20	-	29,66
	Brzina strujanja fluida na ulazu u cjevov. /buš. (m/s)	0,2838	1,4590	0,3702	1,4620	0,5144	1,4560
	Brzina strujanja fluida na izlazu iz cjevov./ buš. (m/s)	3,8530	1,6180	4,5450	1,1618	5,7050	1,6270
	Gubitak topline (kJ/h)	$6{,}771\cdot10^5$	$-5{,}343\cdot10^5$	$1{,}013\cdot10^6$	$-5{,}311\cdot10^5$	$1{,}391\cdot10^6$	$-5{,}463\cdot10^5$

Tablica 10-16. *Parametri fluida kod transporta superkritičnog i utiskivanja tekućeg CO_2 za tlak na ulazu u cjevovod od 170 bar*

Tlak na početku cjevovoda (bar)	Parametri koji se prate	T= 45 °C; E=250 kW				T= 60°C; E=290 kW				T=80°C; E=370 kW			
		1	2	6	3	1	2	6	3	1	2	6	3
170	Maseni protok (kg/h)	20 000	20 000	8 000	8 000	20 000	20 000	8 000	8 000	20 000	20 000	8 000	8 000
	Gustoća (kg/m^3)	736,70	821,60	1 082,00	966,70	614,50	741,20	1 065,00	968,20	470,70	632,60	1 062,00	968,20
	Udio plinovite faze (%)	0,00	0,00	100,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00
	Udio tekuće faze	1,00	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00	1,00	1,00	0,00	1,00	1,00	1,00
	Z faktor	0,3825	0,3397	0,3087	0,5586	0,4379	0,3625	0,3059	0,5490	0,5393	0,4051	0,3029	0,5450
	Viskoznost (mPa·s)	0,0051	0,0053	0,1467	0,0067	0,0051	0,0051	0,1638	0,0062	0,0039	0,0047	0,1356	0,0060
	Kinem. viskoznost (10^{-6} m^2/s)	0,0069	0,0065	0,1356	0,0070	0,0083	0,0068	0,1285	0,0064	0,0082	0,0074	0,1277	0,0062

Tablica 10-17. *Parametri za cjevovod i bušotinu kod transporta superkritičnog i utiskivanja tekućeg CO_2 za tlak na ulazu u cjevovod od 170 bar*

Tlak na početku cjevovoda (bar)	Parametri koji se prate	T= 45 °C		T= 60°C		T= 80°C	
		Pipe 100 (cjevovod)	Pipe-101 (bušotina)	Pipe 100 (cjevovod)	Pipe-101 (bušotina)	Pipe 100 (cjevovod)	Pipe-101 (bušotina)
170	Pad tlaka (bar)	8,43	-147,30	9,34	-145,10	10,92	-144,70
	Tlak na ušću buš. (bar)	-	161,50	-	160,60	-	159,00
	Tlak na dnu buš. (bar)	-	308,80	-	305,70	-	303,70
	Temperatura na ušću buš. (°C)	-	-18,14	-	-13,23	-	-12,62
	Temperatura na dnu buš. (°C)	-	28,39	-	30,08	-	30,28
	Brzina strujanja fluida na ulazu u cjevov. /buš. (m/s)	0,2560	1,415	0,3069	1,437	0,4006	1,441
	Brzina strujanja fluida na izlazu iz cjevov./ buš. (m/s)	3,549	1,583	3,934	1,580	4,610	1,580
	Gubitak topline (kJ/h)	$6{,}539\cdot10^5$	$-5{,}878\cdot10^5$	$9{,}762\cdot10^5$	$-5{,}381\cdot10^5$	$1{,}303\cdot10^6$	$-5{,}321\cdot10^5$

Tablica 10-18. *Parametri fluida kod transporta superkritičnog i utiskivanja tekućeg CO_2 za tlak na ulazu u cjevovod od 200 bar*

Tlak na početku cjevovoda (bar)	Parametri koji se prate	T= 45 °C; E=210 Kw				T= 60°C; E=260 Kw				T= 80°C; E=340 Kw			
		1	2	6	3	1	2	6	3	1	2	6	3
200	Maseni protok (kg/h)	20000	20000	8000	8000	20000	20000	8000	8000	20000	20000	8000	8000
	Gustoća (kg/m^3)	787,50	866,70	1075,00	989,10	684,40	803,50	1074,00	988,10	553,80	715,30	1080,00	986,90
	Udio plinovite faze (%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00
	Udio tekuće faze (%)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	0,00	100,00	100,00	100,00
	Z faktor	0,4209	0,3836	0,3612	0,5957	0,4626	0,4001	0,3600	0,5946	0,5393	0,4302	0,3588	0,5961
	Viskoznost (mPa·s)	0,0053	0,0055	0,1367	0,0060	0,0050	0,0053	0,1360	0,0060	0,0046	0,0051	0,1398	0,0063
	Kinem. viskoznost (10^{-6} m^2/s)	0,0067	0,0063	0,0013	0,0061	0,0073	0,0066	0,1266	0,0061	0,0083	0,0071	0,1295	0,0064

Tablica 10-19. *Parametri za cjevovod i bušotinu kod utiskivanja CO_2 za tlak na ulazu u cjevovod od 200 bar*

Tlak na početku cjevovoda (bar)	Parametri koji se prate	Temperatura 45 °C		Temperatura 60°C		Temperatura 80°C	
		Pipe 100 (cjevovod)	Pipe-101 (bušotina)	Pipe 100 (cjevovod)	Pipe-101 (bušotina)	Pipe 100 (cjevovod)	Pipe-101 (bušotina)
200	Pad tlaka (bar)	8,00	-147,40	8,63	-147,20	968,7	-147,90
	Tlak na ušću buš. (bar)	-	191,90	-	191,30	-	190,20
	Tlak na dnu buš. (bar)	-	339,30	-	338,50	-	338,10
	Temperatura na ušću buš. (°C)	-	-12,59	-	-12,23	-	-14,24
	Temperatura na dnu buš. (°C)	-	30,54	-	30,66	-	29,96
	Brzina strujanja fluida na ulazu u cjevov. /buš. (m/s)	0,2395	1,423	0,2756	1,425	0,3405	1,417
	Brzina strujanja fluida na izlazu iz cjevov./ buš. (m/s)	3,365	1,547	3,629	1,549	4,077	1,551
	Gubitak topline (kJ/h)	$6{,}388\cdot10^5$	$-5{,}274\cdot10^5$	$9{,}501\cdot10^5$	$-5{,}238\cdot10^5$	$1{,}357\cdot10^6$	$-5{,}443\cdot10^5$

11. DISKUSIJA REZULTATA ISTRAŽIVANJA

Tehnologija kaptiranja i skladištenja CO_2 (*CCS*) prepoznata je od strane Europske komisije kao uspješna za smanjenje klimatskih promjena. Geološko skladištenje ugljikova dioksida odnosi se na njegovo trajno zbrinjavanje u iscrpljena naftna i plinska ležišta, duboke ležišne stijene zasićene slanom slojnom vodom i solne dome. Iako trenutna cijena CO_2 na europskom tržištu emisija (*EU ETS*), koja iznosi nešto više od 7 EUR/t, nije motivirajuća za ulaganja u projekte njegovog geološkog skladištenja, porast cijene koji se prognozira, trebao bi dovesti do pojave subjekata zainteresiranih za primjenu tehnologije kaptiranja i geološkog skladištenja CO_2. Slijedom navedenog, potrebno je odrediti mogućnosti izvođenja projekata kaptiranja i geološkog skladištenja CO_2 u Republici Hrvatskoj. Potencijalna smjestišta geološkog skladišta moraju ispunjavati određene uvjete, u smislu zadovoljavajuće poroznost, propusnost i kapaciteta za skladištenje CO_2, prisutnosti strukturnih zamki te prisutnosti krovinskih i bočnih izolatorskih stijena. Dubine ležišta moraju biti veće od 800 m da bi se osiguralo skladištenje CO_2 u superkritičnom stanju (*IPCC, 2005*).

Kako bi se potvrdila uspješnost i sigurnost primjene *CCS* tehnologije, u svijetu se trenutno provodi nekoliko velikih pokaznih projekata. Iako u Republici Hrvatskoj do sada nije pokrenut niti jedan projekt geološkog skladištenja CO_2, praksa utiskivanja CO_2 u podzemlje ipak postoji. Nakon provedenih opsežnih istraživanja o mogućnosti primjene tercijarnih metoda eksploatacije na hrvatskim poljima ugljikovodika, za provođenje eksperimentalnog utiskivanja CO_2 s ciljem povećanja iscrpka ugljikovodika odabrano je naftno-plinsko polje Ivanić. Rezultati utiskivanja potvrdili su uspješnost primijenjene metode pa je projekt povećanja iscrpka na polju Ivanić započeo je 2014. godine i predstavlja prvi projekt te vrste u Republici Hrvatskoj. Budući da iscrpljena ležišta ugljikovodika mogu biti izgledna opcija za trajno skladištenje ugljikova dioksida, u okviru disertacije razmatrano je polje Ivanić, s fokusom na njegova dva najveća, a time i najznačajnija ležišta, Gamu 3 i Gamu 4. Istraživanje je provedeno uz pretpostavku da će, nakon završetka eksploatacije, u ležištima polja ostati dovoljno kapaciteta za trajno zbrinjavanje CO_2. Postojeća infrastruktura koja se koristi u projektu *EOR* svakako opravdava ideju o budućoj prenamjeni polja u geološko skladište.

Analizom objavljenih podataka o pokaznim projektima skladištenja CO_2 i usporedbom karakteristika ležišta u koje se skladišti CO_2 s karakteristikama ležišta Savske depresije, ali i uzimajući u obzir ranije navedene kriterije koji moraju biti ispunjeni kod projekta geološkog skladištenja CO_2, već se na prvi pogled može zaključiti da ležišta polja

Ivanić ispunjavaju sve zahtjeve. Kao jedan od najvećih i u literaturi najbolje opisanih svjetskih primjera utiskivanja CO_2 u velikim količinama je projekt *Sleipner,* koji se od 1996. godine provodi u norveškom dijelu Sjevernog mora. Projektom se godišnje zbrinjava više od $1 \cdot 10^6$ t CO_2 u pješčenjačke slojeve zasićene slanom vodom formacije *Utsira*, koji su smješteni na dubinama od 800 do 1 000 m. Ukupno dostupan skladišni obujam procijenjen je na $660 \cdot 10^6$ m³, ali se smatra da bi se efektivno moglo pohraniti čak $600 \cdot 10^9$ tona CO_2. Poroznost sloja kreće se od 27 do 40 %, a propusnost od 1 do $8 \cdot 10^{-6}$ μm^2. Iako su u disertaciji razmatrani i drugi primjeri skladištenja, s obzirom na sličnost dubine zalijeganja, ležišnog tlaka i poroznosti s neogenskim pješčenjacima Savske depresije, posebno valja istaknuti i eksperimentalni projekt *Frio*, smješten u Teksasu. Projektom se utiskivao CO_2 u pješčenjake oligocenske starosti, na dubini od 1 539 m do 1 548 m. Tlak je iznosio 153 bar, a temperatura 57 °C. Riječ je o heterogenoj stijeni zasićenoj slojnom vodom koju karakterizira poroznost od 17 do 37 % te propusnost od 1,4 do $300 \cdot 10^{-6}$ μm^2. Škriljavac *Anahuac* debljine 75 m predstavlja nepropusnu krovinu. Procijenjeni kapacitet za skladištenje CO_2 iznosi 208 - $358 \cdot 10^9$ t (BENNACEUR et al., 2004).

Najznačajnija naftna ležišta naftno-plinskog polja Ivanić gornjopanonske su starosti. Litološki, ležišne stijene su srednjezrnati do sitnozrnati kvarcno-tinjčasti pješčenjaci koji čine tzv. „Gama seriju“. Ležišta su međusobno odijeljena slojevima lapora. Prosječna dubina ležišta iznosi 1 580 m. Raspon poroznosti ležišta polja Ivanić je od 21,5 % do 23,6 %, a raspon propusnosti je od 14,6 do $79{,}6 \cdot 10^{-3}$ μm^2. Polje Ivanić predstavlja asimetričnu brahiantiklinalu, čija nešto duža os ima pružanje sjeverozapad-jugoistok, s blago naglašenim tjemenom na južnom dijelu strukture. Može se zaključiti da sve navedene karakteristike ispunjavaju kriterije potencijalnog geološkog skladišta. Sastav i debljina krovinskih naslaga također ispunjavaju kriterije za trajno skladištenje CO_2. Krovinske stijene ležišta čine donjopontski, slabo do srednje vezani pješčenjaci te pjeskoviti i glinoviti lapori. Slijede naslage starosti gornjeg ponta, koje se sastoje od glinovito laporovitih sedimenata i pješčenjaka male vertikalne i horizontalne rasprostranjenosti, dok su pliocenske naslage izgrađene od slabo vezanih sitnozrnatih pješčenjaka i mekanih glina, te rijetkih slojeva ugljena. Cijelo područje polja Ivanić prekriveno je isključivo kvartarnim sedimentima prosječne debljine 30 m. Iako na istočnom krilu brahiantiklinale dominira normalan rasjed, čiji skok iznosi 30-ak m, a na sjeveroistočnom dijelu polje je ograničeno reverznim rasjedom te se zapadnom granicom polja proteže rasjedni sustav uglavnom normalnih rasjeda, utiskivanja CO_2 do uvjeta početnog ležišnog tlaka neće potaknuti migraciju kroz rasjedni

sustav, budući da je kao takav, sustav predstavljao kolektorsku stijenu za ugljikovodike milijunima godina.

U svrhu određivanja kapaciteta stijena za skladištenje CO_2 najčešće se koristi tehno-ekonomska procjena skladištenja CO_2 koju je postavio McCABE (1988). Razlikuje četiri razine njegove procjene: teoretski, efektivni, praktični i provjereni. Razina teoretskog kapaciteta koristi se kod odabira potencijalnih geoloških skladišta. Pretpostavlja da je cjelokupni povezani sustav pora u prostoru dostupan za utiskivanje. Kod procjene efektivnog kapaciteta, korištenjem koeficijenta učinkovitosti skladištenja uzima se u obzir više čimbenika, kao što su mehanizmi „uzamčivanja“ utisnutog CO_2 (mehanizam rezidualnog uzamčivanja, uzamčivanje otapanjem i uzamčivanje ugradnjom CO_2 u minerale stijena (mineralno uzamčivanje), zatim režim iskorištavanja ležišta, pokretljivosti CO_2 u odnosu na naftu i vodu, razlika u gustoći CO_2 i ležišnog fluida te heterogenost i kompresibilnost ležišne stijene. Trenutno u literaturi nema navedenih vrijednosti koeficijenta učinkovitosti skladištenja, već se on za svaku zamku posebno određuje na temelju ležišnih karakteristika te rezultata numeričkih simulacija. Praktični kapacitet uzima u obzir ekonomske, pravne i regulatorne uvjete, dok provjereni kapacitet objedinjuje geološke, tehničke, socijalne i okolišne aspekte, odnosno, povezuje konkretni izvor CO_2 s kapacitetom podzemnog skladišta.

Teoretski kapacitet skladištenja za duboke ležišne stijene zasićene slanom slojnom vodom i pojedina ležišta ugljikovodika na području Republike Hrvatske, u Savskoj depresiji i Sjevernom Jadranu već je ranije procijenjen u okviru *FP6* projekata *CASTOR* i *GeoCapacity*. Za polje Ivanić on iznosi $5{,}496 \cdot 10^6$ t. Procijenjeni kapacitet ležišta ugljikovodika se odnosi na količinu CO_2 koja bi se teoretski mogla uskladištiti, nakon što završi proizvodnja ugljikovodika. Izračun kapaciteta za duboke ležišne stijene zasićene slanom slojnom vodom je dobiven korištenjem pojednostavljene metodologije, temeljene na volumetrijskom pristupu, s jednom prosječnom vrijednosti parametara debljine, temperature, tlaka i poroznosti za svako ležište. Izračun kapaciteta ležišta ugljikovodika za skladištenje CO_2 zasnivao se na podatku o konačno pridobivim rezervama, uz pretpostavka da se crpljenjem fluida iz ležišta oslobađa određeni obujam, dostupan za utiskivanje CO_2.

Za točniju procjenu mogućnosti skladištenja CO_2 u povoljnim geološkim strukturama potrebno je procijeniti distribuciju petrofizikalnih parametara, što je i učinjeno u okviru disertacije, koristeći bušotinske podatke za 16 bušotina eksploatacijskog polja Ivanić. Procjenu i prostorni prikaz spomenutih svojstava na mjestima gdje nisu izvršena mjerenja moguće je dobiti različitim geostatističkim, determinističkim i stohastičkim, metodama, koje se koriste kao standardni alati za karakterizaciju ležišta ugljikovodika. Za razliku od

stohastičkih realizacija, koje za isti skup podataka daju različiti broj jednako vjerojatnih rješenja, metode koje za isti skup podataka daju jedno rješenje nazivaju se determinističkim metodama. Krigiranje, kao jedna od najčešće korištenih determinističkih interpolacijskih metoda, korištena je i u disertaciji, a potvrđena je brojnim radovima kao najbolja metoda prikaza prostorne distribucije ležišnih varijabli (MALVIĆ & ĐUREKOVIĆ, 2003, BALIĆ et al., 2008; MALVIĆ, 2008b). Međutim, kartiranje ležišta provedeno je i primjenom stohastičke metode, sekvencijskih Gaussovih simulacija, zbog mogućnosti procjene vrijednosti u svim točkama mreže nizom realizacija. Glavni cilj sekvencijskih Gaussovih simulacija je, uz stohastičko kartiranje, također i dobivanje histograma simulirane varijable te odabir nekoliko jednakovjerojatnih rješenja.

Kartiranju poroznosti, debljine i dubine ležišta Gama 3 i Gama 4 polja Ivanić prethodila je variogramska analiza podataka, izrađena također u okviru disertacije te su izračunati sljedeći obujmi dostupni za utiskivanje CO_2: (a) obujam nafte, (b) obujam slojne vode iznad kontakta nafta-voda, (c) obujam slojne vode ispod kontakta nafta-voda. Obujam CO_2, sveden na standardne uvjete, koji se apsorbira u ležištima Gama 3 i Gama 4 polja Ivanić pri: (a) početnom ležišnom tlaku i početnim zasićenjima fluidima ležišta te (b) tlaku u ležištima i zasićenjima fluidima na kraju tercijarne faze pridobivanja ugljikovodika, izračunat je jednadžbom stanja za realne plinove. Pripadajuće vrijednosti iznose $7{,}222 \cdot 10^9$ m^3 ($13{,}722 \cdot 10^6$ t).

Izračunati obujmi opterećeni su određenom nesigurnošću. Općenito, nesigurnost ovisi o broju podataka na određenom području, odnosno, ona raste s manjim brojem podataka. Nesigurnost vezana uz izradu variogramske analize pojavljuje se iz razloga što se variogrami rade uz pomoć računalnih programa, koji zbog interpretacije eksperimentalnih krivulja sadrže određenu nesigurnost. Tu je prisutna i nesigurnost vezana uz jednadžbe same tehnike kartiranja kojom se određuje prostorna veza između mjerenih podataka i točke u kojoj se računa procijenjena vrijednost. Međutim, primijenjena tehnika uzima u obzir udaljenost točaka od mjesta procjene te tzv. „lokalnu varijancu“. Krigiranje najčešće uspješno minimizira tzv. „varijancu kriginga“, što znači da je razlika između očekivanih i procijenjenih vrijednosti minimalna. Tehnika običnog krigiranja pretpostavlja da lokalna srednja vrijednost može uspješno zamijeniti srednju vrijednost svih podataka, tj. prilikom procjene, lokalna varijanca podataka unutar elipsoida pretraživanja zamjenjuje ukupnu varijancu ulaznih podataka. Tako je bilo i u ovoj primjeni. Nadalje, nesigurnost je također i u udaljenosti mjerenih podataka od točke procjene, jer s većom udaljenošću raste nesigurnost. Međutim, prilikom procjene svakom se podatku dodaje težinski koeficijent (λ) koji govori koliko su

točke međusobno zavisne. Nesigurnost se, dakle, smanjuje na način da se veće vrijednosti „λ“ dodjeljuju točkama prostorno bližim točki procjene. Zbroj svih koeficijenata „λ“ je jednak jedinici, a sama tehnika rabi i Lagrangeov multiplikator ili faktor (μ) kojim se unaprjeđuje određivanje težinskih koeficijenata. Uz sve navedene nesigurnosti, tehnika običnoga krigiranja potvrđena je brojnim radovima kao najbolja metoda prikaza prostorne distribucije ležišnih varijabli pa izračunati volumeni ležišta Gama 3 i Gama 4, dostupni za utiskivanja CO_2, predstavljaju dovoljno precizan podatak. Međutim, budući da se proračun volumena CO_2 kojeg je moguće utisnuti u ležišta bazirao na općoj jednadžbi stanja realnog plina i literaturnim podatcima o topljivosti CO_2 u pojedinim komponentama ležišnog fluida (DODDS et al, 1956; SEČEN, 2006; HAN & McPHERSON, 2009), dobiveni rezultat se bitno razlikuje od kapaciteta izračunatog u okviru ranije navedenih *FP6* projekata.

Obujam CO_2 kojeg je moguće utisnuti u ležišta polja Ivanić nakon završetka projekta *EOR*, od do razine početnog ležišnog tlaka, koji iznosi 184 bar također je simuliran pomoću programskog modula MBAL, čiji izračun se zasniva na materijalnom uravnoteženju svih proizvedenih (nafta, naftni plin i slojna voda) i utisnutih fluida (voda i CO_2) pa dobiveni podatak predstavlja razinu praktičnog kapaciteta. Simulacijom u MBAL-u dobiven je podatak na razini 1, $905 \cdot 10^9$ m^3, ($3{,}705 \cdot 10^6$ t). Dobivene vrijednosti usporedive su s ranije navedenim rezultatima procjene teoretskog kapaciteta za polje Ivanić, provedene u okviru projekta *GeoCapacity* ($2{,}092 \cdot 10^9$ m^3; $5{,}496 \cdot 10^6$ t).

Iako su kapaciteti ležišta „Gama serije“ za skladištenje CO_2, procijenjeni u okviru ove disertacije, znatno manji od kapaciteta pokaznih projekata koji se provode u svijetu, u razmjerima potreba Republike Hrvatske, gdje su godišnje emisije CO_2 na nivou $13{,}3 \cdot 10^6$ t, dobivena vrijednost nije zanemariva.

Nadalje, kod projekata skladištenja ugljikova dioksida, s obzirom da je riječ o plinu koji je u visokim koncentracijama opasan za ljudsko zdravlje i štetno utječe na okoliš, posebna pozornost se posvećuje problematici migracije plina iz ležišta. Iako migracija CO_2 kroz aktivne i napuštene bušotine predstavlja realnu mogućnost, ona u ovoj disertaciji nije razmatrana. U ležištima zasićenim s CO_2, uz navedene putove migracije, također postoji rizik njegove migracije kroz izolatorske (krovinske) stijene naftno-plinskog sustava u koji je on utisnut. U svrhu procjene rizika migracije CO_2 kroz izolatorske stijene, u okviru disertacije se preporuča izračun geološke vjerojatnosti stabilnosti sustava, korištenjem metodologije vjerojatnost uspješnoga otkrića, (engl. *Probability of Success,* skr. *POS*). U istraživanju i razradi ležišta nafte i plina određivanje je vjerojatnosti otkrića novih ležišta ili dodatnih rezervi ugljikovodika prije bušenja na odabranom lokalitetu, a ekvivalent ovom pojmu je

pojam rizika nekoga događaja unutar naftno-geološkog sustava. U disertaciji je za izračun geološke vjerojatnosti očuvanja ležišta zasićenog CO_2, primijenjena metodologija autora MALVIĆ & RUSAN (2009), koja osigurava pouzdane temeljne podatke o vjerojatnostima geoloških događanja unutar neogenskih naftno-plinskih sustava unutar hrvatskoga dijela Panonskoga bazenskoga sustava. Ako je ležišna stijena prethodno bila zasićena naftom, treba uzeti u obzir kako ona ima znatno veće molekule od molekula ugljikova dioksida. Dodatna procjena rizika migracije načinjena je i ocjenom takvog sustava s plinskom kapom, što je slučaj u Savskoj depresiji. Promjer molekule metana bliski je promjeru molekule ugljikova dioksida (čak je i nešto većeg promjera). U tom slučaju, s obzirom na veličinu molekula CO_2 i CH_4 koje su istoga reda veličine, teorijska procjena migrabilnosti CO_2 kroz iste izolatorske stijene rezultira manjim rizikom.

Za potrebe ove disertacije ispitana je nepropusnost izolatorskih stijena, kako bi se pobliže utvrdila mogućnost zadržavanja ugljikova dioksida u ležištu. Rezultati ispitivanja su pokazali da izolatorske stijene nižeg stupnja konsolidacije jesu propusne za CO_2 te su opravdali su hipotezu o potrebi laboratorijskog ispitivanja izolatorskih stijena koje zaliježu iznad neogenskih pješčenjačkih ležišta u hrvatskom dijelu panonskog bazenskog sustava na propusnosti za CO_2. U tu je svrhu, također prilikom istraživanja u okviru disertacije, osmišljena inovacija naziva „Uređaj za ispitivanje nepropusnosti izolatorskih stijena naftnoga ležišta za dva najčešća plina u njima, tj. metan (CH_4) i ugljikov dioksid (CO_2), autora prof. dr. sc. Tomislava Malvića, prof. dr. sc. Josipe Velić i Karoline Novak. Inovacija je upisana u Registar prijava patenata Hrvatskog zavoda za intelektualno vlasništvo pod brojem P20130716A i trenutačno je u fazi formalne provjere i kasnije testiranja. S inovacijom pod nazivom "*Chambers for testing of isolator rocks impermeability for carbon- dioxide accumulated into reservoir below seal*" autori su sudjelovali na 38. Hrvatskom salonu inovacija s međunarodnim sudjelovanjem, INOVA 2013, a inovacija je nagrađena srebrnom medaljom.

Iako se kod utisnutog CO_2 različitim mehanizmima uzamčivanja sprječava njegova migracija na površinu, mineralno uzamčivanje predstavlja najsigurniji mehanizam trajnog „zarobljavanja" CO_2 u podzemlju, budući da CO_2 reagira s mineralima ležišne stijene tvoreći nove minerale i na taj način ostaje trajno „zarobljen". Međutim, zbog dugotrajnosti procesa ovaj fenomen je još prilično neistražen i u svjetskim razmjerima. Kako bi se kvalitativno odredio potencijal mehanizma mineralnog uzamčivanja CO_2 u gornjomiocenskim pješčenjacima Savske depresije, u okviru disertacije je provedena analiza mogućnosti pohrane CO_2 mehanizmom mineralnog uzamčivanja za ležišta polja Ivanić, prema analogiji s

objavljenim podatcima o mineralizaciji u pješčenjačkim ležištima, a na osnovu sastava minerala ležišnih stijena. Mineraloški sastav analiziranih pješčenjačkih ležišta čine sitno ili srednjezrnati pješčenjaci (dimenzije čestica između 30 i 500 μm) s dominacijom kvarca i tinjaca. U prijelaznim litofacijesima mogu sadržavati određene količine kalcitnog cementa i gline. Tipične komponente u sastavu pješčenjaka su kvarc - SiO_2 (40 – 50 %), dolomit - $CaMg(CO_3)_2$ (15 - 25 %), tinjci - $K/Na\text{-}Al_2(OH)_2AlSi_3O_{10}$ (10 - 15 %), K-feldspati - $KAlSi_3O_8$ (5 - 10 %), i vezivo (5 – 20 %).

Pretraživanjem literature utvrđeno je da se pješčenjaci koji u svom sastavu imaju kvarc, dolomit i K-feldspat, kao što je to slučaj u gornjomiocenskim pješčenjacima Savske depresije mogu smatrati povoljnim za laboratorijsko testiranje postupka mineralizacije. Posebice obzirom na činjenicu kako udio alumosilikatnih minerala u takvim pješčenjacima doseže do 25 %. Međutim, pješčenjaci nemaju značajan kapacitet vezivanja CO_2 zbog nedostatka zemnoalkalijskih metala (Ca i Mg) (npr. u mineralima olivin, serpentin i volastonit) i/ili općenito fragmenata mafitnih stijena (bazalt, serpentinit). Budući da se i neki glineni minerali, kao npr. anortit, zeolit, smektit i dr. smatraju reaktivnima, mineralna pohrana može biti i aktivan proces u prijelaznim litofacijesima poput laporovitih ili glinovitih pješčenjaka te siltita, kao što je i često slučaj u Savskoj depresiji.

Analiza mineralne pohrane za ležišta polja Ivanić je izvedena prema analogiji s objavljenim podatcima o mineralizaciji u pješčenjačkim ležištima u svijetu. Rezultati istraživanja prikazani su u članku naslova „*Prospects for CO_2 carbonation and storage in Upper Miocene sandstone of Sava Depression in Croatia*“, autora Ene Husanović, Karoline Novak, Tomislava Malvića, Kristine Novak Zelenika i Josipe Velić, koji je prihvaćen za objavljivanje u časopisu *Geological Quarterly*. Točnije procjene mogle bi se dobiti provođenjem višegodišnjeg istraživanja u kontroliranim laboratorijskim uvjetima u Hrvatskoj (HUSANOVIĆ et al. 2015). Vrlo vjerojatno, s obzirom na korištenu analogiju (mineralni sastav i uvjeti u ležištu), ti rezultati ne bi značajno povećali iznos od 2 do 5 % koji je predviđen ovim istraživanjem, a upravo zbog volumnog i mineraloškog ograničenja analiziranih pješčenjačka koje sprječava, na primjer, stvaranje davsonita ili sličnih karbonatnih minerala

Kod geološkog skladištenja CO_2 temperatura predstavlja važan čimbenik jer ona značajno utječe na fizikalna svojstva fluida i interakciju sustava CO_2-ležišni fluid-stijena pa tako i na mehanizme “uzamčivanja” CO_2, ali i sigurnost njegovog skladištenja. Prema BACHU & ADAMS (2003) i nekim drugim autorima (BRADSHAW et al., 2007), za

učinkovito skladištenje CO_2 uvjeti tlaka i temperature trebaju biti u superkritičnom području. Međutim, VILARRASA et al. (2013) analiziraju promjene toplinskog naprezanja prouzročene utiskivanjem hladnog CO_2 (koji vrlo brzo nakon utiskivanja prelazi u superkritično stanje) i prate njihov utjecaj na stabilnost stijena (ležišnih vapnenaca i izolatorskih laporovitih stijena) i zaključuju da se utiskivanjem hladnog CO_2 dodatno smanjuje njegov obujam pa utisnuti CO_2 zauzima manji prostor. Njegova gustoća i viskoznost se povećavaju, što usporava njegovu migraciju bočno i u više slojeve. S obzirom da tekući CO_2 ima veću gustoću od superkritičnog CO_2, za istu utisnutu masu CO_2 istiskuje se manji obujam slojne vode (koja se nakon istiskivanja zamjenjuje s CO_2), a budući da stupac tekućeg CO_2 u utisnoj bušotini ima veću masu, potreban je niži tlak utiskivanja, što omogućava smanjenje potrošnje energije. CO_2 se obično transportira u tekućem stanju (pri tlakovima iznad 8,5 bar i temperaturi jednaka okoliša) pa se takav može i utiskivati, a ukoliko je potrebno, povećanje tlaka se može postići pumpama, bez korištenja kompresora. Usprkos ovim očitim prednostima, utiskivanje tekućeg CO_2 do sada nije ozbiljnije razmatrano u praksi, osim u slučaju projekta *Snøhvit*, gdje se CO_2 utiskuje u tekućem stanju (na 4 ºC, budući da je ušće bušotine na morskom dnu, 300 m ispod razine mora te je CO_2 toplinski uravnotežen s temperaturom okoliša), međutim, s obzirom na geotermalni gradijent, utiskivanjem u ležište na -2 700 m poprima superkritične uvjete (temperatura ležišta je 98 ºC) (ESTUBLIER & LACKNER, 2009). S druge strane, najdjelotvorniji način transporta CO_2 je u superkritičnom stanju, dakle pri uvjetima tlaka iznad 73,9 bar i temperature iznad 31,1 °C, budući da u takvim uvjetima plin poprima veliku gustoću pa je transport jeftiniji, ali i iz razloga što se na taj način uspješno izbjegava pojava plinske faze u cjevovodu i drugih problema.

Slijedom navedenog, u disertaciji je simulirano je protjecanje ugljikova dioksida cjevovodom u programu *HYSYS* i definirani su uvjeti koji osiguravaju sigurnost njegovog transporta i skladištenja. Simulacija transporta CO_2 od ograde Objekata frakcionacije Ivanić Grad do odabrane utisne bušotine Iva-5 polja Ivanić i utiskivanja u utisnu bušotinu Iva-5 provedena je u za to specijaliziranom softveru (*HYSYS*), a uključila je slučajeve protjecanja tekućeg i superkritičnog CO_2 cjevovodom. Temperature i tlakovi na ulazu u cjevovod pažljivo su odabrani kako bi se održali uvjeti koji osiguravaju protjecanje željenih faza. Analizom rezultata simulacije protjecanja tekućeg CO_2 zaključeno da su primjenjivi sustavi koje karakteriziraju tlak na ulazu u cjevovod u rasponu od 60 bar do 70 bar i temperatura na ulazu u cjevovod u rasponu od 10 do 20 °C. Očita prednost ovih sustava je u nižem tlaku, a time i manjoj potrošnju energije. Budući da se radi o graničnim uvjetima, postoji povećan

rizik pojave plinske faze. Fluid, koji je cijelo vrijeme transporta bio u tekućem stanju, prolaskom kroz bušotinu, s obzirom na dubinu perforacija zagrijava pa je na ulazu u perforacije on u superkritičnom stanju.

Izrađeni model sustava za transport CO_2 u superkritičnom stanju i njegovo utiskivanje u tekućem stanju, pored cjevovoda i utisne bušotine, obuhvaća i razdjelnik dolaznog fluida te izmjenjivač topline. Odabrane temperature na ulazu u cjevovod od 40 °C, 65 °C i 80 °C i odabrani tlakovi na ulazu u cjevovod od 140 bar, 180 bar i 200 bar osiguravaju održavanje CO_2 u superkritičnom stanju cijelo vrijeme protjecanja cjevovodom, ali uz pretpostavljeni maseni protok >20 000 kg/h. Uključivanjem izmjenjivača topline u sustav omogućeno je hlađenje superkritičnog fluida na temperaturu koja omogućuje da se postigne utiskivanje CO_2 u ležište u tekućem stanju. Svi slučajevi simulacije protjecanja fluida cjevovodom kod temperatura na ulazu u cjevovod od 40 °C, 65 °C i 80 °C i tlaka na ulazu u cjevovod od 140 bar, 180 bar i 200 bar zadovoljavaju zahtijevane kriterije transporta CO_2 cjevovodom u superkritičnom stanju i njegovog utiskivanja u ležište u tekućem stanju, a s obzirom na najmanju potrošnju energije, simulacija transporta i utiskivanja fluida kod temperature na ulazu u cjevovod od 40 °C i tlaka na ulazu u cjevovod od 140 bar odabrana je kao najpogodniji slučaj. Rezultati simulacije za postavljeni model pokazali su da za postizanje i očuvanje uvjeta transporta i utiskivanja koji omogućuju definirane kriterije, protjecanje CO_2 u superkritičnom stanju i njegovo utiskivanje u ležište u tekućem stanju, potrebno je imati dovoljan maseni protok. Kod velikih duljina cjevovoda koeficijent prijenosa topline značajno utječe na promjenu fazne ravnoteže fluida. Za postizanje protjecanja superkritičnog fluida u cjevovodu, potrebno je utrošiti veliku količinu energije na predgrijavanje fluida, što dovodi u pitanje ekonomsku isplativost projekta. Ukoliko se želi zadržati temperatura fluida kroz odabrani transportni sustav, minimalni maseni protok fluida bi se trebao biti veći od 20 000 kg/h.

12. ZAKLJUČCI

Povećanje udjela stakleničkih plinova u atmosferi izravna je posljedica industrijskog razvoja, koja rezultira porastom prosječne temperature na Zemlji te dovodi do klimatskih promjena. Pod okriljem *Konvencije Ujedinjenih naroda o klimatskim promjenama (UNFCC)* usvojen je *Kyotski protokol*, koji zemljama potpisnicama nameće potrebu smanjenja emisije CO_2 za određeni postotak. Tehnologija kaptiranja i skladištenja CO_2 prepoznata je kao jedna od uspješnih za ublažavanje klimatskih promjena. S obzirom na posjedovanje potrebnih kapaciteta (duboke ležišne stijene zasićene slanom slojnom vodom, iscrpljena polja ugljikovodika, tehnologija i znanje), potrebno je odrediti mogućnosti skladištenja CO_2 u podzemlju Republike Hrvatske. Predmet istraživanja disertacije su gornjomiocenska pješčenjačka ležišta ugljikovodika Savske depresije. Kao tipsko polje ugljikovodika Savske depresije odabrano je naftno-plinsko polje Ivanić, s obzirom na veliki broj dostupnih podataka, ali i činjenicu da je ono odabrano za tercijarnu metodu proizvodnje ugljikovodika utiskivanjem CO_2.

Kako bi se definirao tipski geološki model naftno-plinskog sustava za pohanu CO_2 u Republici Hrvatskoj, u zapadnom dijelu Savske depresije te tipskog modela transporta CO_2, od izvora do utisne bušotine, provedena su istraživanja i doneseni zaključci, kako slijedi:

a) Pregled dosadašnje zakonodavne prakse i rješenja aktivnih, velikih, svjetskih projekata utiskivanja CO_2 u podzemlje

- *EU Direktiva o geološkom skladištenju ugljikova dioksida 2009/31/EC* (tzv. "CCS Direktiva") propisuje pravni okvir za ekološki sigurno geološko skladištenje CO_2 s ciljem ublažavanja klimatskih promjena.
- Transpozicija „CCS Direktive" u nacionalnu regulativu provedena je kroz *Zakon o rudarstvu „Narodne novine" br. 56/13 i 14/14* te *Pravilnik o trajnom zbrinjavanju plinova u geološkim strukturama „Narodne novine" br. 106/03.*
- Iako trenutna cijena CO_2 na europskom tržištu emisija (*EU ETS*) nije poticajna za provođenje *CCS* projekata, strože obveze smanjenja emisija stakleničkih plinova za 80 % do 2050.godine, najavljene od Europske komisije (*The Energy Roadmap 2050*), otvaraju mogućnost komercijalnih primjena takvih projekata. U ostvarivanju zahtijevanog sniženja emisija predviđa se sudjelovanje tehnologije kaptiranja i geološkog skladištenja CO_2 sa 14 %.
- Velikim pokaznim projektima skladištenja stvorena je baza podataka. Koristeći analogiju s projektima u kojima se utiskuje CO_2 u ležišta sličnih uvjeta s neogenskim

pješčenjačkim ležištima ugljikovodika Savske depresije, moguće je preliminarmo odrediti prikladnost smjestišta za skladištenje CO_2, ali isto tako i okvirno definirati uvjete transporta i skladištenja.

b) Pregled tipskog naftno-plinskog sustava u hrvatskom dijelu Panonskoga bazenskog sustava u neogenu (gornjem miocenu)

- U disertaciji je prikazan stratigrafski i tektonski razvoj Savske depresije te su prikazane geološke karakteristike polja Ivanić. Kako se taložni okoliš, struktura i neogenski litofacijesi u polju Ivanić potpuno uklapaju u geološku povijest evolucije HPBS-a ili dijelova, odnosno pojedinačnih struktura u tome prostoru, zaključeno je da se model utiskivanja i pohrane CO_2 u predmetno polje može smatrati primjenjivim u cijelom prostoru.

c) Izračun obujma ležišta „Gama serije“ dostupnih za utiskivanje te izračun obujma CO_2 koji se može utisnuti u ta ležišta korištenjem metode materijalnog uravnoteženja

- Preliminarna procjena kapaciteta pojedinih ležišta ugljikovodika za skladištenje CO_2 na području Republike Hrvatske provedena je unutar 6. Okvirnog programa Europske unije za financiranje istraživanja i tehnološkog razvoja (*FP6*). U izračunu se koristio podatak o dokazanim pridobivim rezervama ugljikovodika, uz pretpostavku da se crpljenjem fluida iz ležišta oslobađa određeni obujam, koji zatim postaje dostupan za utiskivanje CO_2, stoga je dobiveni podatak na razini teoretskog kapaciteta.
- Za točniji izračun kapaciteta skladištenja potrebno je prikupiti što više bušotinskih podataka te se preporuča istovremena uporaba determinističkih i stohastičkih metoda kartiranja, jer svaki od pristupa ima svoje prednosti, koji zajednički mogu „poništiti“ dobar dio ograničenja pojedinačnog pristupa. Na taj način izračunati volumeni ležišta dostupni za utiskivanje CO_2 predstavljaju dovoljno precizan podatak, na koji se onda može dalje primijeniti opća jednadžba stanja realnog plina i literaturni podatci o topljivosti CO_2 u pojedinim komponentama ležišnog fluida.
- Načinjena je prva detaljna variogramska analiza i kartiranje gornjopanonskih ležišta Gama 3 i Gama 4 polja Ivanić. Metodom analogije variogramski modeli mogu se primijeniti na svim takvih ležištima (po starosti i sastavu) u Savskoj depresiji
- U okviru disertacije, u programskom modulu *MBAL*, izrađena je simulacija utiskivanja CO_2 u ležišta polja Ivanić, za uvjete zasićenja fluidima u ležištu koji će biti

na kraju projekta *EOR* i za raspon tlakova od tlaka koji će biti na kraju projekta *EOR* do razine početnog ležišnog tlaka, korištenjem jednadžbe materijalnog uravnoteženja svih pridobivenih (nafta, plin otopljenog u nafti, slojna voda) i utisnutih fluida (voda i CO_2). Dobiveni podatak na razini je praktičnog kapaciteta.

- Iako su kapaciteti skladištenja u polje Ivanić, procijenjeni u okviru ove disertacije, znatno manji od kapaciteta velikih pokaznih projekata, u razmjerima emisija u Republici Hrvatske, dobivena vrijednost nije zanemariva.Utiskivanje CO_2 u polje Ivanić u okviru projekta geološkog skladištenja CO_2 uvelike opravdava već postojeća infrastruktura koja se koristi u projektu *EOR*.

d) Pregled potencijalnih putova migracije CO_2 iz ležišta u kojeg je utisnut te izračun rizika migracije utisnutog CO_2 iz ležišta kroz krovinske izolatorske stijene, tijekom razdoblja kraćega od postavljene prihvatljive vremenske skale

- Procjena rizika migracije CO_2 iz podzemlja u koje je utisnut podrazumijeva utvrđivanje potencijalnih putova migracije, kao što su rasjedi, pukotine, bušotine (aktivne i napuštene), ali i same izolatorske stijene.
- Održavanje mehaničkog integriteta bušotine je prilično zastupljeno u dosadašnjem istraživanju i obrađeno u literaturi. Pravilnim odabirom i ispravno izvedenom konstrukcijom utisne bušotine za CO_2 onemogućava se da bušotina i njen prstenasti prostor postanu putovi migracije CO_2.
- Geološko skladištenje ugljikova dioksida predstavlja proces kod kojeg se učinkovitost i sigurnost s vremenom povećava, kao rezultat djelovanja pojedinih mehanizama uzamčivanja CO_2 u određenim fazama životnog vijeka skladišta.
- S obzirom da su izolatorske stijene zadržavale ležišne fluide milijunima godina, rizik migracije kroz izolatorske stijene u dosadašnjem istraživanju je marginaliziran.
- U disertaciji se preporuča izračun geološke vjerojatnosti očuvanja ležišta zasićenog s CO_2 primjenom metodologije geološke vjerojatnosti pojave ležišta (engl. *Probability of Success*, skr. *POS*).
- Na osnovu testiranja propusnosti izolatorskih stijena na CO_2, provedenog u okviru disertacije, zaključeno je o potrebi laboratorijskog ispitivanja izolatorskih stijena neogenskih pješčenjačkih ležišta u hrvatskom dijelu Panonskog bazenskog sustava na propusnosti za CO_2. U tu svrhu je osmišljena inovacija naziva „Uređaj za ispitivanje nepropusnosti izolatorskih stijena naftnoga ležišta za dva najčešća plina u njima, tj. metan (CH_4) i ugljikov dioksid (CO_2), upisana u Registar prijava patenata Hrvatskog

zavoda za intelektualno vlasništvo i trenutačno je u fazi formalne provjere i kasnije testiranja.

- Premda je utiskivanje CO_2 u ležište moguće provoditi do tlakova koji su veći od početnog ležišnog tlaka, a manji od tlaka frakturiranja stijena, korištenjem početnog ležišnog tlaka kao konačne vrijednosti do koje se utiskuje CO_2 u ležište, predstavlja mjeru predostrožnosti s ciljem smanjenja rizika migracije CO_2 u vodonosnike s pitkom vodom i na površinu. Ležišni fluidi pod tim tlakom bili su zadržavani u ležištu milijunima godina.

e) Određivanje potencijala mineralnog uzamčivanja CO_2 u gornjomiocenskim pješčenjacima Savske depresije

- Mineralno uzamčivanje predstavlja najsigurniji mehanizam uzamčivanja utisnutog CO_2, budući da CO_2 reagira s mineralima ležišne stijene tvoreći nove minerale i na taj način ostaje trajno „zarobljen“.
- U disertaciji je provedena analiza pohrane CO_2 mehanizmom mineralnog uzamčivanja za pješčenjake Savske depresije, izvedena prema analogiji s objavljenim podatcima o mineralizaciji u pješčenjačkim ležištima, a na osnovu sastava minerala ležišnih stijena.
- Pretraživanjem literature utvrđeno je da su kvarc, dolomit i K-feldspati, koji se nalaze u sastavu gornjomiocenskih pješčenjaka, pogodni za postupak mineralizacije.
- Zbog nedostatka zemnoalkalijskih metala (Ca^{2+} i Mg^{2+}) u formama prirodnih minerala (olivin, serpentin i volastonit i dr.) i/ili općenito fragmenata mafitnih stijena (bazalt, serpentinit), pješčenjaci nemaju značajan kapacitet vezivanja CO_2.
- Budući da se karbonatne komponente u analiziranim pješčenjacima, uglavnom, otapaju nakon utiskivanja CO_2, pohrana i formiranje sekundarnih minerala nisu mogući u nekoj značajnijoj količini. Udio ukupno utisnutog CO_2 koji bi mogao biti trajno pohranjen u analiziranim pješčenjacima Savske depresije mogao bi dosegnuti nekoliko postotaka ukupnog obujma stijene.
- Budući da minerali glina, poput anortita, zeolita, smektita i dr. također imaju potencijal mineralne pohrane za CO_2, taj mehanizam može biti aktivan proces u prijelaznim litofacijesima poput laporovitih ili glinovitih pješčenjaka te siltita, koji su čest prostorni nastavak gornjomiocenskih naslaga Savske depresije.

- Konačni odgovor o količinama CO_2 koje bi se mogle ugraditi u jedinice obujma stijene tvoreći karbonatne minerale može se dobiti tek nakon laboratorijskih ispitivanja i praćenja kretanja fluida u pješčenjačkim ležištima zasićenim s CO_2.

f) Definiranje optimalnih uvjeta transporta ugljikova dioksida cjevovodom, od izvora do utisne bušotine.

- Kod utiskivanja CO_2 u ležište dolazi do termodinamičke promjene njegovog stanja.
- Kod modeliranja uvjeta transporta i utiskivanja CO_2 nekim od komercijalnih simulatora, svojstva fluida moguće je pouzdano odrediti pomoću odgovarajuće jednadžbe stanja čiji se odabir temelji na poznavanju sastava fluida i uvjeta tlaka i temperature.
- Uvjeti transporta i utiskivanja CO_2 moraju biti pažljivo odabrani kako bi se postigla ravnoteža između sigurnosti transporta, učinkovitosti skladištenja i smanjenja rizika migracije utisnutog fluida.
- Sigurnost procesa transporta se povećava, ukoliko se CO_2 transportira u superkritičnom stanju, dok utiskivanje CO_2 u tekućem stanju povećava učinkovitost skladištenja i pridonosi očuvanju mehaničkog integriteta krovinskih izolatorskih stijena.
- Simulacija protjecanja tekućeg CO_2 odabranim sustavom, kojeg čine plinovod za transport CO_2 od pumpe do utisne bušotine i vertikalni dio uzlaznog niza cijevi od ušća bušotine do vrha perforacija, ukazuje da su primjenjivi oni sustavi koje karakteriziraju tlak na ulazu u cjevovod u rasponu od 60 bar do 70 bar i temperatura na ulazu u cjevovod u rasponu od 10 do 20 °C. Budući da se radi o graničnim uvjetima koji određuju tekuću fazu, povećan je rizik pojave plinske faze. Fluid, koji je cijelo vrijeme transporta bio u tekućem stanju, prolaskom kroz bušotinu se zagrijava pa je na ulazu u perforacije on u superkritičnom stanju.
- Rezultati simulacije u *HYSYS*-u za izrađeni model pokazuju da, ukoliko se žele očuvati protjecanje fluida cjevovodom u superkritičnom stanju i utiskivanje u ležište u tekućem, potrebno je imati dovoljan maseni protok, jer uslijed velike duljine plinovoda, koeficijent prijenosa topline značajno utječe na promjenu fazne ravnoteže fluida.
- Ukoliko se želi postići protjecanje superkritičnog fluida u cjevovodu, potrebno je utrošiti veliku količinu energije na predgrijavanje fluida, što presudno utječe na ocjenu isplativosti.

13. LITERATURA

13.1. Objavljeni radovi

1. Al-Jarba, M. & Al-Anazi, B.D. (2009): A comparison study of the CO_2-oil physical properties literature correlations accuracy using visual basic modelling technique. Oil and Gas Business, 17 p. http://www.ogbus.ru/eng/
2. Al-Jarba, M. & Al-Anazi, B.D. (2010): Tehnike povećanja iscrpka nafte istiskivanjem korištenjem CO_2. Nafta, 61/9, 396-398.
3. Alvarado, V. & Manrique, E. (2010): Enhanced Oil Recovery: An Update Review. Energies, 3, 1529-1575. doi: 10.3390/en3091529
4. Andre, L., Azaroual, M. & Menjoz, A. (2010): Numerical simulations of the thermal impact of supercritical CO_2 injection on chemical reactivity in a carbonate saline reservoir. Trans Porous Media, 82, 247-274. doi:10.1007/s11242-009-9474-2
5. Bachu S. & Adams J.J. (2003): Sequestration of CO_2 in geological media in response to climate change: capacity of deep saline aquifers to sequester CO_2 in solution. Energy Conversion and Management, 44, 20, 3151–3175.
6. Bachu, S., Bonijoly, D., Bradshaw, J., Burrus, R., Holloway, S., Christensen, N.P. & Mathiassen, O.M. (2007): CO_2 storage capacity estimation: Methodology and gaps. Internationa Journal of Greenhouse Gas Control 1, 4, 430- 443.
7. Bachu, S. (2008): CO_2 storage in geological media: Role, means, status and barriers to deployment. Progress in Energy and Combustion Science, 34, 254–273.
8. Baines, S. & Worden, R. H. (2004): The long-term fate of CO_2 in the subsurface: natural analogues for CO_2 storage. Geological Society Special Publications, 233, 59-85. doi:10.1144/GSL.SP.2004.233.01.06
9. Balić, D., Velić, J. & Malvić, T. (2008): Selection of the most appropriate interpolation methodfor sandstone reservoirs int he Kloštar oil and gas field. Geologica Croatica, 61, 1, 23-75.
10. Bauer, S., Class, H., Ebert M, Gotze H, Holzheid A, et al. (2012): Modelling, Parameterization, and Evaluation of Monithoring Methods for CO_2 Storage in Deep Saline Formations the CO_2 MoPa Project, Environmental Earth Sciences, 67, 2, 351-367. doi: 10.1007/s1266-012-1707-y

11. Bellarby, J. (2009): Well Completion Design, Part: Completions for Carbon Dioxide Injection and Sequestration. Developments in Petroleum Science, Elsevier, 56, 711 p., The Netherlands.
12. Bennaceur, K., Monea, M., Sakurai, S., Gupta, N., Ramakrishnan, T.S., Whittaker, S. & Randen, T. (2004): CO_2 capture and storage a solution within. Oilfield Review, 16, 3, 44-61.
13. Bielinski, A., Kopp, A., Schütt, H. & Class, H. (2008): Monitoring of CO_2 plumes during storage in geological formations using temperature signals: Numerical investigation. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2, 319-328.
14. Biot, M.A. (1956): Thermoelasticity and irreversible thermodynamics. Journal of Applied Phisics, 27, 3, 240-253.
15. Boromisa A.M., Tišma, S. & Omrčen, I. (2009): Emisije i ponori CO_2: INA–izazovi i mogućnosti za kompaniju. Naftaplin, 52, 113 p., Zagreb.
16. Bradshaw, J., Bachu, S., Bonijoly, D., Burruss, R., Holloway, S., Christensen, N.P. & Mathiassen, O.M. (2007): CO_2 storage capacity estimation: Issues and development of standards. International Journal of Greenhouse Gas Control, 1, 62-68.
17. Carroll, S.A., McNab, W.W. & Torres, S.C. (2011): Experimental study of cement – sandstone/shale – brine – CO_2 interactions. Geochemical Transactions, 12,1, 9 p.
18. Chadwick, R. A., Arts, R.,Bernstone, C., May, F., Thibeau, S. & Zweigel, P. (2008): Best practice for the storage of CO_2 in saline aquifers. British Geological Survey Occasional Publication 14, 53 p., Nottingham.
19. Chang, Y., Coats, B.K., & Nolen, J.S. (1998): A compositional model for CO_2 floods including CO_2 solubility in water, SPE Reservoir Evaluation & Enggineering, 1, 2, 155-160.
20. Christie, M.A. & Bond & D.J. (1987): Detailed simulation of unstable processes in miscible flooding. SPE Reservoir Eng. 2, 514–522. doi:10.2118/14896-PA
21. Chapoy, A., Burgass, R., Tohidi, B., Austell, J. M. & Eickhoff, C. (2011): Effect of common impurities on the phase behavior of carbon-dioxide-rich systems: Minimizing the Risk of Hydrate Formation and two-phase flow. SPE Journal, 16, 4, 921-930. doi:10.2118/123778-PA
22. Cvetković, M. (2013): Naftnogeološki potencijal i litostratigrafska razradba trećega neogensko-kvartarnog megaciklusa u Savskoj depresiji. Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, 334 p., Zagreb.
23. Czernichowski-Lauriol, L., Rochelle C., Gaus I., Azaroual, M., Pearce J. & Durst, P. (2006): Geochemical interactions between CO_2, pore-waters and reservoir rocks: lessons

learned from laboratory experiments, field studies and computer simulations. U: Lombardi, S., Altunina, S.E. & Beaubien, S.E., (ur.): Advances in the geological storage of carbon dioxide: international approaches to reduce anthropogenic greenhouse gas emissions. Springer, 157–174, Dordrecht, The Netherlands.

24. Ćorić, S., Pavelić, D., Rögl, F., Mandić, O., Vrabac, S., Avanić, R., Jerković, L. & Vranjković, A. (2009): Revised Middle Miocene datum for initial marine flooding of North Croatian Basins (Pannonian Basin System, Central Paratethys). Geologia Croatica, 62, 1, 31-43.
25. Derežić; D. & Vučetić, V. (2011): Tendencija povećanja srednje temperature tla u Hrvatskoj Hrvatski meteorološki časopis, 46, 85-96.
26. Din, F. (1972): Thermodynamic functions of gases, Part 1., 3, Butterworth Publication, 218 p., London.
27. Dodds, W.S., Stutzman, L.F. & Sollami, B.J. (1956): Carbon dioxide solubility in water. Industrial and Engineering Chemistry, 1, 1, 92-95.
28. Domitrović, D. Šunjerga, S., Goričnik, B. & Vulin, D. (2005): Simulation study of CO_2 retention during tertiary EOR flood in Ivanić Oilfield. 67th EAGE&SPE Conference & Exhibition, 13 -16 June, Madrid, Spain.
29. Doughty, C. & Pruess, K. (2004): Modeling supercritical carbon dioxide injection in heterogeneous porous media. Vadose Zone Journal, 3, 3, 837-847.
30. Ennis-King, J. & Paterson, L. (2002): Engeneering aspects of geological sequestration of carbon dioxide, SPE 77809. SPE Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition, 8-10 October, 13 p., Melbourne, Australia.
31. Estublier, A. & Lackner, A.S. (2009): Long-term simulation of the Snøhvit CO_2 storage. Energy Procedia, 1, 3221-3228.
32. Filipović, I. & Lipanović, S. (1973): Opća i anorganska kemija. Školska knjiga, 650-663, Zagreb.
33. Forbes, S., Verma, P., Curry, T.E., Bradley, M..J., Julio S. et al. (2008): CCS guidelines, guidelines for carbon dioxide capture, transport, and storage. World Resources Institute (WRI), Washington, DC.
34. Förster, A., Schöner, R., Förster, H.-J., Norden, B., Blaschke, A.-W., Luckert, J., Beutler, G., Gaupp, R. & Rhede, D. (2010): Reservoir characterization of a CO_2 storage aquifer: The Upper Triassic Stuttgart Formation in the Northeast German Basin. Marine and Petroleum Geology, 27, 10, 2156-2172. doi:10.1016/j.marpetgeo.2010.07.010

35. Frailey, S.M. (2009): Methods for estimating CO_2 Storage in Saline Reservoirs. Energy Procedia 1, 2769–2776.
36. Gasda, S. E., Bachu, S. & Celia, M. A. (2004): Spatial characterization of the location of potentially leaky wells penetrating a deep saline aquifer in a mature sedimentary basin. Environmental Geology, 46, 707–720. doi:10.1007/s00254-004-1073-5
37. Gasda, S., Celia, M., Nordbotten, J. & Dobossy, M. (2005): Geological CO_2 storage and the potential for leakage along existing wellbores, IPCC.
38. Gaurina-Međimurec, N. (2010): The influence of CO_2 on well cement. Rudarsko-geološko-naftni zbornik, 22, 19-25.
39. Gaurina-Međimurec, N. & Pašić, B. (2011): Design and mechanical integrity of CO_2 injection wells. Rudarsko-geološko-naftni zbornik, 23, 1-8.
40. 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, 2587-2593.
41. Ghanbari, S., Alzaabi, Y., Pickup, G., Mackay, E., Gozalpour, F. & Todd, A. (2006): Simulation of CO2 storage in saline aquifers. Chemical Engineering Research and Design, 84, 764-775. doi:10.1205/cherd06007
42. Goričnik, B., Domitrović, D. & Sarapa, M. (1999): Possible improvements of CO_2 flood performance in Ivanić oilfield, R. Croatia. Nafta, 50 , 11, 347-355.
43. Goričnik, B. & Domitrović, D. (2003): Laboratorijska istraživanja primjenjivosti CO_2 procesa na naftnim poljima u Republici Hrvatskoj. Naftaplin, 1, 5-12.
44. Gozalpour, F., Ren, S. R. & Tohidi B. (2005): Récupération assistée du pétrole (EOR) et stockage du CO_2 dans des réservoirs pétroliers (CO_2 EOR and Storage in Oil Reservoir). Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP 60, 3, 537-546.
45. Han, W.S. & McPherson, B.J. (2009): Optimizing geologic CO_2 sequestration by injection in deep saline formations below oil reservoirs. Energy Conversion and Management, 50,10, 2570 - 2582.
46. Han, W.S., Kim, K.Y., Park, E., McPherson, B.J., Lee, S.Y. & Park, M.H. (2012): Modeling of spatiotemporal thermal response to CO_2 injection in saline formations: Interpretation for monitoring. Trans Porous Media, 93, 3, 381-399. doi:10.1007/s11242-012-9957-4
47. Han W.S., Stillman, G.A., Lu, M., Lu, C., McPherson, B.J. & Park, E. (2010): Evaluation of potential nonisothermal processes and heat transport during CO_2 sequestration. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 115, B7, 1978–2012. doi: 10.1029/2009JB006745.

48. Hangx, S. J. T. & Spiers, C. J. (2009): Coastal spreading of olivine to control atmospheric CO_2 concentrations: a critical analysis of viability. International Journal of Greenhouse Gas Control, 3,6, 757-767.
49. Haq, B.U. & Eysinga, F.W.B. (ur.) (1998): Geological Time Table, Fifth Edition (Wall Chart). Elsevier Science, 1 p., Amsterdam
50. Hendriks, C.A. & Blok, K. (1993): Underground storage of carbon dioxide. Energy Conversion Management, 34, 949–957.
51. Herak, M. (1990): Geologija. Školska knjiga, 88-91, Zagreb.
52. Hrnčević, L. (2008): Analiza utjecaja provedbe Kyoto protokola na naftnu industriju i poslovanje naftne tvrtke. Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, 334 p., Zagreb.
53. Huijgen, W.J.J. & Comans, R.N.J. (2005): Mineral CO_2 sequestration by carbonation of industrial residues. ECN publication, 22 p. www.ecn.nl.
54. Husanović, E., Novak, K., Malvić, T., Novak Zelenika, K. & Velić, J. (2015): Prospects for CO_2 carbonation and storage in Upper Miocene sandstone of Sava Depression in Croatia. Geological quarterly.
55. Hyne, N.J. (1991): Dictionary of Petroleum Exploration, Drilling & Production. Pennwell Books, 631 p., Tulsa, Oklahoma.
56. Imbus, S., Orr, F. M., Kuuskraa, V. A., Kheshgi, H., Bennaceur, K., Gupta, N. & Hovorka, S. (2006): Critical issues in CO_2 capture and storage: Findings of the SPE advanced technology workshop (ATW) on carbon sequestration. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 24-27 September, 7 p., San Antonio, Texas, USA.
57. Isaaks, E. & Srivastava, R. (1989): An introduction to applied geostatistics.- Oxford University Press Inc., 580 p., New York.
58. Koenen, M., Wasch, L. J., van Zalinge, M. E. & Nelskamp, S. (2013): Werkendam, the Dutch natural analogue for CO_2 storage long-term mineral reactions. Energy Procedia, 37, 3452-3460.
59. Koide, H., Tazaki, Y., Noguchi Y., Nakayama, S., Iijima, M., Ito, K. & Shindo, Y. (1992): Subterranean containment and long-term storage of carbon dioxide in unused aquifers and in depleted natural gas reservoirs. Energy Conversion and Management, 33, 5/8, 619-626.
60. Koide, H., Tazaki, Y., Noguchi, Y., Iijima, M., Ito, K. & Shindo, Y. (1993): Underground storage of carbon dioxide in depleted natural gas reservoirs and in useless aquifers. Engineering Geology, 34, 3/4, 175-179.

61. Kolenković, I. (2012): Mogućnosti za geološko skladištenje ugljičnoga dioksida u gornjomiocenskim pješčenjacima zapadnoga dijela Savske depresije. Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, 151 p., Zagreb.
62. Kolenković, I., Saftić, B. & Perešin, D. (2013): Regional capacity estimates for CO2 geological storage in deep saline aquifers – Upper Miocene sandstones in the SW part of the Pannonian basin. International Journal of Greenhouse Gas Control, 16, 180–186.
63. Konrad, B.K. & Bird, D.K. (1995): Introduction to Geochemistry, Third Edition, McGraw-Hill, Inc., 647 p., New York.
64. Krogh, E., Nilsen, R. & Henningsen, R. (2012): Liquefied CO_2 injection modelling. Energy Procedia, 23, 527-555.
65. Kutchko, B.G., Strzis.ar, B.R., Dzombak, D.A., Lowry, G.V. & Thaulow, N. (2007): Degradation of well cement by CO_2 under geologic sequestration conditions. Environmental Science &. Technology, 41, 13, 4787–4792.
66. Le Guen, Y., Le Gouevec, J., Chammas, R., Gerard, B., Poupard, O., Oxand, S. A., & Van Der Beken, A. (2008): CO_2 storage – Managing the risk associated with well leakage over long timescales. 2008 SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition, 20-22 October, 14 p., Perth, Australia.
67. Lešković, G. & Novosel, D. (2003): Projektiranje optimalnog sustava dubinske i površinske opreme bušotina u sklopu postrojenja pilot projekta istiskivanja nafte ustiskivanjem ugljik (IV) oksida na naftnom polju Ivanić. Naftaplin, 2003, 1, 33-42.
68. Liljemark, S., Arvidson, K., Mc Cann Michaek, Tummescheit, H., Velut, S. (2011): Dynamic simulation of carbon dioxide transfer pipeline for analysis of normal operation and failure models. Energy Procedia, 4, 3040-3047.
69. Loš, B. (2009): Tehnologije hvatanja i spremanja ugljikova dioksida u elektroenergetskom sektoru-pregled relevantnog stanja. Hrvatska elektroprivreda d.d., 110-135, Zagreb.
70. Lu, J., Wilkinson, M. & Haszeldine, R.S. (2011) Carbonate cements in Miller field of the UK North Sea: a natural analog for mineral trapping in CO_2 geological storage. Environmental Earth Sciences, 62, 3, 507-517.
71. Ma, J. & Morozov, I. (2010): AVO modeling of pressure-saturation effects in Weyburn CO_2 sequestration. The Leading Edge, 29, 2, 178-183. doi: 10.1190/1.3304821
72. Macan, J. (2013): Imenje i nazivlje u kemiji i kemijskom inženjerstvu. Kemija u industriji, 62, 1/2, 34–35.
73. Maksimović, M.M. (2005): Mehanika tla, Budućnost, Zrenjanin, 517 p., Beograd.

74. Malvić, T. (2003): Oil-Geological Relations and Probability of Discovering New Hydrocarbon Reserves in the Bjelovar Sag. Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, 123 p., Zagreb.
75. Malvić, T. (2005): Rezultati geostatističkog kartiranja poroznosti polja zapadnog dijela Dravske depresije (Molve, Kalinovac, Stari Gradac). Nafta, 56, 12, 472-476.
76. Malvić, T. (2008a): Primjena geostatistike u analizi geoloških podataka. INA, SD istraživanje i proizvodnja nafte i plina, 103 p., Zagreb.
77. Malvić, T. (2008b): Production of porosity map by Kriging in sandstone reservoirs, case study from the Sava Depression. Kartografija i Geoinformacije, 9, 12-19.
78. Malvić, T. (2011): Geological maps of Neogene sediments in the Bjelovar Subdepression (Northern Croatia). Journal of Maps, Special Issue, 304-317.
79. Malvić, T. (2012): Review of Miocene shallow marine and lacustrine depositional environments in Northern Croatia. Geological Quarterly, 56, 3, 493-504.
80. Malvić T. & Đureković, M. (2003): Application of the methodes: Inverse distance weighting, ordinary kriging and collocated cokriging in porosity evaluation, and comparison of results on the Beničanci and Stari Gradac fields in Croatia. Nafta, 54, 9, 331-340.
81. Malvić, T. & Jović, G. (2012): Thickness maps of Neogene and Quaternary sediments in the Kloštar Field (Sava Depression, Croatia). Journal of Maps. 8, 3, 1-32.
82. Malvić, T. & Rusan, I. (2009): Investment Risk Assessment in Potential Hyrocarbon Discoveries in a Mature Basin, Case Study from the Bjelova Sub-Basin Croatia. Oil Gas European Magazine, 2, 67-72.
83. Malvić T. & Velić J. (2011): Neogene Tectonics in Croatian Part of the Pannonian Basin and Reflectance in Hydrocarbon Accumulations. U: Schattner, U. (ur.): New Frontiers in Tectonic Research-At the Midst of Plate Convergence, InTech, 215-238, Rijeka.
84. Martens, S., Kempka, T., Liebscher, A., Lüth, S., Möller, F., Myrttinen, A., Norden, B., Schmidt-Hattenberger, C., Zimmer, M., Kühn, M. & The Ketzin Group (2012): Europe's longest-operating on-shore CO_2 storage site at Ketzin, Germany: a progress report after three years of injection. Environmental Earth Sciences, Special Issue, 323-334. doi: 10.1007/s12665-012-1672-5.
85. Martínez, R., Suárez, I., Zapatero, M.A., Saftić, B., Kolenkovic, I., Carc, M., Persoglia, S. & F. Donda, F (2009): The EU Geocapacity Project - Saline aquifers storage capacity in Group South countries. Energy Procedia, 1, 2733–2740.
86. Matheron, G. (1962): Traité de géostatistique appliquée.Tome 1, Editions Technip, 334 p., Paris.

87. Matheron, G. (1963): Principles of geostatistics. Economic Geology, 58, 1246–1266.
88. Matheron, G. (1965): Les Variables Régionalisées et leur Estimation. Masson & Cie, 306 p., Paris.
89. McCabe, P.J. (1988): Energy resources; cornucopia or empty barrel? AAPG Bulletin, 82, 2110–2134.
90. McCoy S.T. & Rubin, E.S. (2008): An engineering-economic model of pipeline transport of CO_2 with application to carbon capture and storage. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2, 219-229.
91. Meyer, L., & Benson, S. (2006): Critical issues in CO_2 capture and storage: findings of the SPE advanced technology workshop (ATW) on carbon sequestration. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 24 -27 September, 7 p., San Antonio, Texas.
92. Mohser, K. (2011): The Impact of Pore Size on Methane and CO_2 adsorption in Carbon. Magistarski rad. Stanford University, 63 p., Chicago.
93. Munkejord, S.T., Jakobsen, J.P., Austergard, A. & Mølnvik (2010): Thermo and fluid dynamical modelling of two-phase multy-component carbon dioxide mixtures. Inernational Journal of Greenhouse Gas Control, 4, 589-596.
94. Neftel, A., H. Oeschger, J. Schwander, B. Stauffer & R. Zumbrunn (1982): Ice core sample measurements give atmospheric CO_2 content during the past 40,000 yr. Nature, 295, 220-230.
95. Neftel, A., E. Moor, H. Oeschger & B. Stauffer (1985): Evidence from polar ice cores for the increase in atmospheric CO_2 in the past two centuries. Nature, 315, 45-47.
96. Nelson, E.B. & Guillot, D. (2006): Well cementing, Schlumberger, Sugar Land, Texas. 343-434.
97. Novak, K., Malvić, T. & Simon, K. (2013): Increased hydrocarbon recovery and CO_2 management, a Croatian example. Environmental Earth Sciences, 68, 1187–1197, doi: 10.1007/s12665-012-1819-4.
98. Novak Zelenika, K., Malvić, T. & Geiger, J. (2010): Mapping of the Late Miocene sandstone facies using Indicator Kriging. Nafta, 61, 5, 225-233.
99. Novak Zelenika, K., Velić, J. & Malvić, T. (2013): Local sediment sources and paleoflow directions in Upper Miocene turbidites of the PannonianBasin System (Croatian part), based on mapping of reservoirs properties. Geological Quarterly, 57, 1, 17-30.
100. Novosel, D. (2005): Rezultati projekta pokusnog istiskivanja nafte utiskivanjem ugljičnog dioksida na naftnom polju Ivanić. Naftaplin, 1, 51 - 60.

101. Novosel, D. (2009): Učinak ugljičnog dioksida u tercijarnoj fazi iskorištavanja naftnih ležišta polja Ivanić. Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, 162 p., Zagreb.

102. Onan, D.D. (1984): Effects of supercritical carbon dioxide on well cements, SPE paper 12593. 1984 Permian Basin Oil Gas Recovery Conference, 8-9 March, 14 p., Midland, Texas, USA.

103. Ormerod, W.G., Webster, I.C., Ausdus, H. & Reimer, P.W.F. (1993): An overview of large scale CO_2 disposal options. Energy Conversion and Management, 34, 9/1, 833-840.

104. Pannatier, Y. (1996): Variowin: Software for Spatial Data Analysis in 2D. Springer, 91 p. The Netherlands.

105. Paterson, L., Lu, M., Connell, L.D. & Ennis-King, J. (2008). Numerical modeling of pressure and temperature profiles including phase transitions in carbon dioxide wells. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 21-24 September, Denver.

106. Peng, D. Y. & Robinson, D. B., (1976): A New Two-Constant Equation of State. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 15, 59-64.

107. Penner, L. R., O'Connor, W. K., Dahlin, D. C., Rush, G. E., Gerdemann, S. J. (2004): Energy and economic considerations for ex-situ aqueous mineral carbonation, DOE/ARC-2004-028. U.S. Department of Energy, Albany Research Center, Oregon

108. Perić, M. & Kovač, S. (2003): Simulacijska studija procesa povećanja iscrpka nafte (EOR-procesa) istiskivanjem ugljik-dioksidom primjenom višekomponentnog modela COMP III. Naftaplin, 1, 13 – 25.

109. Pistone, S., Robert Stacey, R. & Horne, R. (2011): The significance of CO_2 solubility in geothermal reservoirs. The Thirty-Sixth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford University, 31 January – 2 February 2011, 6 p., Stanford, California.

110. Pruess, K. & García, J. (2002): Multiphase flow dynamics during CO2 disposal into saline aquifers. Environmental Geology, 42, 282-295. doi:10.1007/s00254-001-0498-3

111. Raimondi, L. (2014): CO_2 Transportation with Pipelines - Model Analysis for Steady, Dynamic and Relief Simulation. Chemical Engineering Transactions, 36, 619-624. doi: 10.3303/CET1436104

112. Rayward-Smith, W.J., Woods, A.W. (2011): Some implications of cold CO_2 injection into deep saline aquifers. Geophysical Research Letters, 38, 6, L06407. doi:10.1029/2010GL046412.

113. Rögl, F. (1996): Stratigraphic Correlation of the Paratethys Oligocene and Miocene. Mitteilungen Ges. Geol. Bergbaustudenten Österreich, 41, 65-73.

114. Rögl, F. (1998): Palaeographic Consideration for Mediterranean and Paratethys Seaways (Oligocene to Miocene). Annalen des Naturhistorischen Museums in Wien, 99A, 279-310.

115. Ruan, B., Xu, R., Wei, L., Ouyang, X., Luo, F. & Jian, P. (2013): Flow and thermal modeling of CO_2 in injection well during geological sequestration. International Journal of Greenhouse Gas Control 19:271-280. doi:10.1016/j.ijggc.2013.09.006

116. Rutqvist, J., Birkholzer, J.T., & Tsang C.-F. (2008): Coupled reservoir-geomechanical analysis of the potential for tensile and shear failure associated with CO_2 injection in multilayered reservoir-caprock systems. International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences, 45, 132-143.

117. Rutqvist J (2012): The geomechanics of CO_2 storage in deep sedimentary formations. International Journal of Geotechnical and Geological Engineering, 30, 525-551.

118. Saftić, B., Kolenković, I. & Vulin, D. (2008): Putting carbon dioxide back in the subsurface-possibilities in Croatia. U: Franković, B. (ur.): Energija i okoliš 2008, Hrvatski savez za sunčevu energiju, 79-88, Rijeka.

119. Santra, A., Reddy, B.R., Liang,F. & Fitzgeralg, R. (2009): Reaction of CO_2 with Portland cement at downhole conditions and the role of Pozzolanic supplements. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, 20-22 April 2009, 9 p., the Woodlands, Texas.

120. Sarapa, M. (1981): Utjecaj ugljičnog dioksida na svojstva i iscrpak nafte. Magistarski rad, Sveučlište u Zagrebu, 171 p., Zagreb.

121. Schuppers, J.D., Holloway, S., May, F., Gerling, P., Bøe, R., Magnus, C., Riis, F., Osmundsen, P.T., Larsen, M., Andersen, P.R. & Hatzyannis, G. (2003): Storage capacity and quality of hydrocarbon structures in the North Sea and the Aegean region. TNO-report NITG 02-020-B, Netherland's Institute of Applied Geoscience, 54 p., Utrecht.

122. Segall, P. & Fitzgerald, S.D. (1998): A note on induced stress changes in hydrocarbon and geothermal reservoirs. Tectonophysics, 289, 117-128.

123. Shaw, J. & S. Bachu (2002): Screening, evaluation and ranking of oil reservoirs suitable for CO_2 flood EOR and carbon dioxide sequestration. Journal of Canadian Petroleum Technology, 41, 51–61.

124. Singh, G. (2009): Applied Chemistry. Discovery Publishing Ltd., 216 p., New Delhi.

125. Sečen, J. (2005): IOR and EOR – Chances for increase of oil production and recoveries in existing, mature reservoirs. Rudarsko-geološko-naftni zbornik, 17, 27-30.

126. Sečen, J. (2006): Metode povećanja iscrpka nafte. Ina industrija nafte d.d., Naftaplin, 273-364, Zagreb.

127. Seifritz, W. (1990): CO_2 disposal by means of silicates. Nature, 345, 486 p.

128. Serpa, J., Morbee, J. & Tzimas, E. (2011): Technica and economic characteristcs of a CO_2 transmission pipeline infrastructure. European Comission, 43 p., Petten.

129. Silva, O., Vilarrasa, V. & Carrera J. (2011): An efficient injection concept for CO_2 geological storage. 6th Trondheim Carbon, Capture and Sequestration Conference, 14-16 June, Trondheim, Norway.

130. Sipila, J., Teir, S., Zevenhoven, R. (2008): Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation – Literature Review Update 2005-2007. Heat Engineering Lab. report VT 2008-1., Åbo Akademi Univ., 52 p., Espoo, Finland.

131. Soave, G. (1972): Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. Chemical Engineering Science, 27, 1197-1203.

132. Stalkup, F.I. (1980): Carbon Dioxide miscible flooding: Past, Present, And Outlook for the Future. Journal of Petroleum Technology, 30, 8, 1102-1112, doi: 10.2118/7042-PA.

133. Taber, J.J., Martin, F.D. & Seright, R.S. (1997) EOR criteria revisited. Part 2: Application and impact of oil prices. SPE Reservoir Engineering, 12, 199-205.

134. Tadej, J., Marić-Đureković, Ž. & Slavković, R. (1996): Porosity, cementation, diagenesis and their influence on the productive capibility of sandstone reservoirs in the Sava Depression (Croatia). Geologia Croatica, 49, 311-316.

135. Tunio, S.Q., Tunio, A.H., Ghirano, N.A. & El Adawy, Z.M. (2011): Comparison of different enhanced oil recovery techniques for better oil productivity. International Journal of Applied Science and Technology, 1, 5, 143-153.

136. Van der Meer, L. (1992): Investigations regarding the storage of carbon dioxide in aquifers in the Netherlands. Energy Conversion and Management, 33,5/8, 611-618.

137. Vangkilde-Pedersen, T., Karen Lyng Anthonsen, Smith, N., Kirk, K., van der Meer, B., Le Gallo, Y., Bossie-Codreanu, D., Wojcicki, A., Le Nindre, I.M., Hendriks, C., Dalhoff, F. & Christensen, N.P. (2009): Assessing European capacity for geological storage of carbon dioxide – the EU GeoCapacity project. Energy Procedia, 1, 2663–2670.

138. Velić, J. (2007): Geologija ležišta nafte i plina. Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, 342 p., Zagreb.

139. Velić, J. & Malvić, T. (2011): Taložni uvjeti tijekom pliocena i pleistocena u Sjevernom Jadranu te moguća litostratigrafska raščlamba nastalih stijena. Nafta, 62, 1/2, 33-38.

140. Velić, J., Weisser, M., Saftić, B., Vrbanac, B. & Ivković, Ž. (2002): Petreloleum-geological characteristics and exploration level of the three Neogene depositional megacycles in the Croatian part of the Pannonian basin. Nafta, 53, 6/7, 239-249.

141. Vilarrasa, V., Silva, O., Carrera, J. & Olivella, S. (2013): Liquid CO_2 injection for geological storage in deep saline aquifers. International Journal of Greenhouse Gas Control, 14, 84-96.

142. Vrbanac, B. (1996): Paleostrukturne i sedimentološke analize gornjopanonskih naslaga formacije Ivanić-Grad u Savskoj depresiji. Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, 121 p., Zagreb.

143. Vrbanac, B., Velić, J. & Malvić, T. (2010): Sedimentation of deep-water turbidites in main and marginal basins in the SW part of the Pannonian Basin. Geologica Carpathica, 61, 1, 55-69.

144. Vrbanac, B., Velić, J. & Malvić, T. (2010a): Deterministical Calculation of Probability of Existence of Hydrocarbon Saturated Reservoirs in the Sava Depression, IAMG 2010, 29 August-2 September 2010, 11 p., Budapest, Hungary.

145. Vrbošić, A., Škrlec, M., Novosel, D. & Ivanković, K. (2003): Naftno polje Ivanić 1963.-2003. Naftaplin, 1, 1-4.

146. Vulin, D. (2010): Modeliranje termodinamičkih i petrofizičkih parametara za geološko skladištenje ugljičnog dioksida. Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, 152 p., Zagreb.

147. White, D.A. (1993): Geologic Risking Guide for Prospects and Plays. AAPG Bulletin, 77, 12, 2048-2061.

148. White, D. (2009): Monitoring CO_2 storage during EOR at the Weyburn-Midale Field. The Leading Edge, 2, 7, 838–842. doi: 10.1190/1.3167786

149. Whittaker S., Rostron, B., Hawkes, C., Gardnerd, C., White, D., Johnson, J., Chalaturnyk, R. & Seeburger, D. (2011): A decade of CO_2 injection into depleting oil fields: monitoring and research activities of the IEA GHG Weyburn-Midale CO_2 Monitoring and Storage Project. Energy Procedia 4, 6069–6076.

150. Wilkinson, M., Haszeldine, R.S., Fallick, A.E., Odling, N., Stoker, S.J. & Gatliff, R.W., (2009): CO2-mineral reaction in a natural analogue for CO2 storage-implications for modeling. Journal of Sedimentary Research, 79, 486-494.

151. Xu, T., Apps, J. A., Pruess, K. & Yamamoto, H. (2008): Numerical modeling of injection and mineral trapping of CO_2 with H_2S and SO_2 in a sandstone formation. Chemical Geology, 242, 319–346.

152. Xu, T., Apps, J. A. & Pruess (2004): Numerical simulation to study mineral trapping for CO_2 disposal in deep aquifers. Applied Geochemistry, 19, 917-936.

153. Zevenhoven, R. & Kohlmann, J. (2002): Direct dry mineral carbonation for CO_2 emissions reduction in Finland. 27th International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems, 4-7 March, 12 p. Clearwater, Forida, USA.

154. Zevenhoven, R. & Kavaliauskaite, I. (2004): Mineral carbonation for long-term CO_2 storage: an exergy analysis. International Journal of Applied Thermodynamics, 7, 23-31.

155. Zevenhoven, R., Teir, S., Eloneva, S., Aatos, S. & Sorjonen-Ward, P. (2007): CO_2 sequestration by carbonation of minerals and industrial by-products in Finland. Proceedings of the R'07, 3-5 September 2007, 72 p., Davos, Switzerland.

156. Zhou, Q., Birkholzer, J., Rutqvist, J., Tsang, C.F. (2007): Sensitivity study of CO_2 storage capacity in brine aquifers with closed boundaries dependence on hydrogeologic properties. Sixth annual conference on carbon capture and sequestration DOE/NETL, 7-10 May, 14 p., Pittsburgh, Pennsylvania, USA.

13.2. Stručna izvješća, elaborati i rudarski projekti

[1]*AZO (2014): Izvješće o inventaru stakleničkih plinova na području Republike Hrvatske za razdoblje 1990.-2012. Nacionalni inventar stakleničkih plinova, Agencija za zaštitu okoliša, 367 p., Zagreb. (http://www.azo.hr/Izvjesca26)*

[2]*CSLF (2005): Phase I Final Report from the Task Force for Review and Identification of Standards for CO_2 Storage Capacity Measurement. Carbon Sequestration Leadership Forum (http://www.cslforum.org/publications/documents/PhaseIReportStorageCapacityMeasurementTaskForce.pdf)* (4.3.2015.)

[3]*CSLF (2007): Phase II Final Report from the Task Force for Review and Identification of Standards for CO_2 Storage Capacity Estimation (http://www.cslforum.org/publications/documents/PhaseIIReportStorageCapacityMeasurementTaskForce.pdf)* (4.3.2015)

[4]*Đureković, M., Ivković, Ž., Malvić, T. & Rusan, I. (2006): Vodič za procjenu geološke vjerojatnosti te investicijskog rizika potencijalnih otkrića ugljikovodika. INA d.d., SD Istraživanje i proizvodnja nafte i plina, 42 p., Zagreb.*

[5]*EU GeoCapacity (2009): Assessing European Capacity for Geological Storage of Carbon Dioxide. Technical reports, FP-518318.: EU GeoCapacity Storage Capacities.*

[6]*EPA (2010): Methane and Nitrous Oxide Emissions from Natural Sources. U.S. Environmental Protection Agency, 194 p., Washington, DC, USA.*

[7]*IEA (2014): Energy Technology Perspectives 2014- Excerpt IEA Input to the Clean Energy Ministerial, OECD/IEA, 78 p., Paris, France.*

[8]*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.*

[9]*INA-Industrija nafte d.d. (1991):Glavni rudarski projekt naftnog polja Ivanić, INA d.d., SD Istraživanje i proizvodnja nafte i plina, Zagreb. (Klasa: UP/I-310-01/91-03/65, Ur. broj: 526-04-91-8)*

[10]*INA-Industrija nafte d.d. (2007): Rudarski projekt pripreme i transporta CO_2 s CPS Molve i Etanskog postrojenja do eksploatacijskih polja ugljikovodika Ivanić i Žutica, INA d.d., SD Istraživanje i proizvodnja nafte i plina, Zagreb. (Klasa: UP/I-310-01/07-03/54, Ur. broj: 526-04-02-07-5).*

[11]*INA-Industrija nafte d.d..(2008): Strojarski projekt Razvodni i utisni cjevovodi i instalacije na NP Ivanić. Fond stručne dokumentacija INA d.d., Inžinjering za naftu i plin d.o.o., Zagreb.*

[12]*NA-Industrija nafte d.d. (2010) Studija isplativosti Projekta EOR–povećanje iscrpka nafte na poljima Ivanić i Žutica utiskivanjem CO_2. INA d.d., SD Istraživanje i proizvodnja nafte i plina. (Oznaka: 50000221-1032/10)*

[13]*INA-Industrija nafte d.d. (2011): Elaborat o rezervama ugljikovodika eksploatacijskog polja Ivanić (stanje 31. 12. 2010.), INA d.d., SD Istraživanje i proizvodnja nafte i plina, Zagreb. (Oznaka: 50308575/11-10-11/732)*

[14]*INA-Industrija nafte d.d. (2013): Rudarski projekt eksploatacije ugljikovodika na eksploatacijskom polju Ivanić, Dopuna 4, INA d.d., SD Istraživanje i proizvodnja nafte i plina, Zagreb. (Klasa: UP/I-310-01/13-03/107; Ur. broj: 526-03-03-01-02/1-13-5)*

[15]*US DOE (2007): Carbon sequestration atlas of United States and Canada. U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, 86 p., Washington.*

[16]*US DOE (2008): Methodology for development of geologic storage estimates for carbon dioxide. U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, 36 p., Washington.*

[17]*US DOE (2010): Carbon Sequestration Atlas of United States and Canada, U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy. 3rd Edition, 160 p., Washington*

13.3. Zakonska regulativa i međunarodni sporazumi

Direktiva 2003/87/EZ Europskog parlamenta i Vijeća od 13. listopada 2003. o uspostavi sustava trgovanja emisijskim jedinicama stakleničkih plinova unutar Zajednice i o izmjeni Direktive Vijeća 96/61/EZ.

Direktiva 2009/31/EZ Europskog parlamenta i Vijeća od 23. travnja 2009. o geološkom skladištenju ugljikovog dioksida.

Kyotski protokol uz Okvirnu konvenciju ujedinjenih naroda o promjeni klime, 1998., Kyoto, Japan (http://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpeng.html, 20. prosinca 2014.).

Okvirna konvencija Ujedinjenih naroda o klimatskim promjenama, 1992., Rio de Janeiro (http://unfccc.int, 20. prosinca 2014.).

Pravilnik o prikupljanju podataka, načinu evidentiranja i utvrđivanja rezervi mineralnih sirovina te o izradi bilance tih rezervi, „Narodne novine“ br. 48/92 i 60/92.

Pravilnik o tehničkim uvjetima i normativima za siguran transport tekućih i plinovitih ugljikovodika magistralnim naftovodima i plinovodima za međunarodni transport "Službeni list SFRJ" br. 26/85 i *„Narodne novine“ br. 53/91.*

Pravilnik o trajnom zbrinjavanju plinova u geološkim strukturama, „Narodne novine“ br. 106/13.

Uredba o jediničnim naknadama, korektivnim koeficijentima i pobližim kriterijima i mjerilima za utvrđivanje naknade na emisiju u okoliš ugljikova dioksida, „Narodne novine“ br. 73/07 i 48/09.

Zakon o rudarstvu, „Narodne novine“ br. 56/13 i 14/14.

13.4. Internetske poveznice

http://www.sciencea2z.com/ (20. prosinca 2014.)

http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp (20. prosinca 2014.)

http://sequestration.mit.edu/ (20. prosinca 2014.)

http://www.klimaplattform.de/foren/co2-thematik-oxyfuel-ccs.html (20. prosinca 2014.)

http://www.glossary.oilfield.slb.com/en/Terms.aspx?LookIn=term%20name&filte=slim-tube%20test (20. prosinca 2014.)

http://bib.irb.hr/prikazi-rad?&rad=638855 (20. prosinca 2014.)

http://bib.irb.hr/prikazi-rad?lang=en&rad=655023 (20. prosinca 2014.)

ŽIVOTOPIS

Karolina Novak je rođena 7. rujna 1979. godine u Vukovaru. Po završetku opće gimnazije Tituša Brezovačkog u Zagrebu, 1998. godine je upisala Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu. Po završenom studiju, 2006. godine stekla je zvanje diplomiranog inženjera rudarstva, na smjeru Eksploatacija čvrstih mineralnih sirovina.

Od 2007. godine je zaposlena u tvrtki INA-Industrija nafte d.d., SD Istraživanje i proizvodnja nafte i plina, gdje trenutno radi na mjestu stručnjaka za održivi razvoj i zaštitu zdravlja, sigurnosti i okoliša. Poslijediplomski doktorski studij na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu upisala je 2006.godine na smjeru Rudarstvo, a 2011. godine, uz polaganje potrebnih razlikovnih ispita, prebacila se na smjer Naftno rudarstvo.

Kao autor i koautor objavila je osam radova na te je sudjelovala na brojnim stručnim kongresima.

POPIS RADOVA

Znanstveni radovi objavljeni u časopisima koji su indeksirani u Current Contens-u (objavljeni i prihvaćeni za tisak)

Objavljeni:

- Novak, K., Malvić, T. & Simon, K. (2013): Increased hydrocarbon recovery and CO_2 management, a Croatian example. Environmental Earth Sciences, 68, 4; 1187-1197.
- Novak, K., Malvić, T. Velić, J. & Simon, K.(2014): Increased hydrocarbon recovery and CO_2 management, PVT relations and volumes, a Croatian example, Part II. Environmental Earth Sciences, 71, 8; 3641-3653.

Rad prihvaćen za tisak:

- Husanović, E., Novak, K., Malvić, T., & Novak Zelenika, K. & Velić, J. Prospects for CO_2 carbonation and storage in Upper Miocene sandstone of Sava Depression in Croatia. Geological quarterly.

Znanstveni radovi u drugim časopisima (objavljeni i prihvaćeni za tisak):

Objavljeni:

- Novak, K. (2012): Geološka svojstva i volumeni gornjopanonskih ležišta polja Ivanić pogodni za utiskivanje ugljikovog dioksida. Naftaplin, 74, 7; 66-76.
- Novak, K., Galić, I. & Vrkljan, D. (2011): Utjecaj na okoliš pri dopremi mineralnih sirovina za proizvodnju građevinskih materijala u grad Zagreb i Zagrebačku županiju. Rudarsko-geološko-naftni zbornik, 23, 45-52

Rad prihvaćen za tisak:

- Malvić, T., Novak, K. & Novak Zelenika, K. (2014): Indicator Kriging porosity maps of Upper Miocene sandstones, Sava Depression, Northern Croatia. Rudarsko metalurški zbornik.

Znanstveni radovi u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom te konferencijska sudjelovanja

- Novak, K. & Mašina, Ž. (2012): Ordinary Kriging Mapping of the Upper Pannonian Reservoirs in the Ivanić Field. 4th Croatian-Hungarian and 15th Hungarian geomathematical congress "Geomathematics as geoscience“. Conference book:

Malvić, T., Geiger, J.; Cvetković, M. (ur.). Zagreb: Croatian Geological Society. May 23-25, 2012, 119-126, Opatija.

- Novak, K. & Zelenika, I. (2014): Carbon capture and storage possibility, case study Ivanić Field. 6th HR-HU and 17th HU geomathematical congress "Geomathematics - from theory to practice". Conference book: Cvetković, M.; Novak Zelenika K.; Geiger, J. (ur.). Zagreb: Croatian Geological Society, May, 21-23, 2014, 151-157, Opatija.
- Simon, K., Novak & K., Malnar, M. (2013): Leakage analysis of gathering pipelines in Croatia. SGEM2013, Conference Proceedings, June 16-22, 2013, 959-964, Albena.

Patenti i ostalo

- *Malvić, T.; Velić, J.; Novak, K.. Chambers for testing of isolator rocks impermeability for carbon- dioxide accumulated into reservoir below seal, 2013. (otkriće).*
- *Malvić, T.; Velić, J.; Novak, K. Komora za ispitivanje nepropusnoti izolatorskih stijena na metan i ugljikov(IV) oksid nakupljenih u ležištu u neposrednoj podini izolatora. Hrvatski patentni glasnik-u postupku objeve.*

PRILOZI

Stratigr. age:	Neogene												
HC province:	Drava/Pannonian												
		Structural	Stratigraphic or combined	Quality of cap rock	Reservoir type	Porosity features	Source facies	Maturity	Data sources	HC shows	Postion of trap	Timing	Reservoir pressure	Formation water
		Value	Value	Value	Value	Value	Value	Value	Value	Value	Value	Value	Value	Value
		1,00		1,00	1,00	1,00							1,00	
		a		**b**	**c**	**d**	**e**	**f**	**g**	**h**	**i**	**j**	**k**	**l**

Probability (TRAP) = a x b	1,00
Probability (RESERVOIR) = c x d	1,00
Probability (SOURCE ROCKS) = e x f x g	
Probability (MIGRATION) = h x i x j	
Probability (HC PRESERVATION) = k x l	1,00
OPTIONAL: Weighting of seismic and production data quality (SEE SHEET 4 !!!)	0,90
TOTAL probability (POS)=p(trap x reservoir x source rocks x migration x HC preservation)	**0,9**

Descriptive probability	Numerical probability
Proven	1,00
Highly reliable	0,75
Fairly reliable	0,50
Unreliable	0,25
Missing	0,05

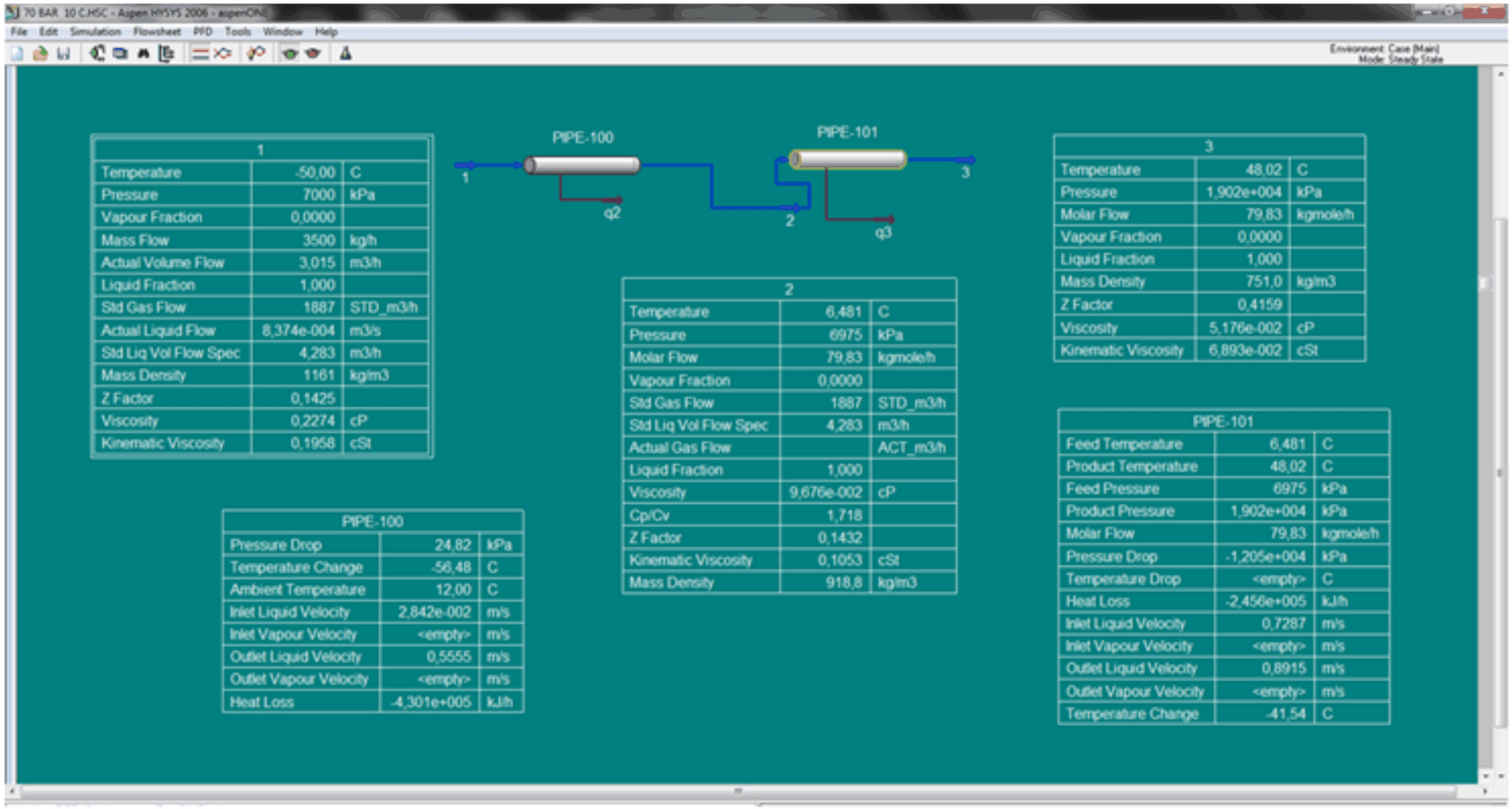
MALVIĆ & RUSAN,
2006

Prilog 1 *Opći izgled obrasca za izračun geološke vjerojatnosti po kategorijama*

TRAP	RESERVOIR	SOURCE ROCKS	MIGRATION	HC PRESERVATION
Set Trap: Structural	Reservoir type: Sandstone, clean and laterally extended	Source facies: Kerogene type I and/ or II	HC shows: Production of hydrocarbons	Reservoir pressure: Higher then hydrostatic
Structural: Anticline and buried hill linked to basement	Porosity: Primary porosity >15%	Maturity: Sediments are in catagenisis phase	Position of trap: Trap is located in proven migration distance	Formation water: Still aquifer
Quality of cap rock: Regional proven cap rock (seals, isolators)		Data sources: Geochemical analysis on cores and fluids	Timing: Trap is older then matured source rocks	
P=1.00000000	P=1.00000000	P=1.00000000	P=1.00000000	P=1.00000000

Probabillity of Success: 1.00000000 (100%)

Prilog 2 *Izračun geološke vjerojatnosti upotrebom programa GeoProb Modelling 2.0*



1		
Temperature	-50,00	C
Pressure	7000	kPa
Vapour Fraction	0,0000	
Mass Flow	3500	kg/h
Actual Volume Flow	3,015	m3/h
Liquid Fraction	1,000	
Std Gas Flow	1887	STD_m3/h
Actual Liquid Flow	8,374e-004	m3/s
Std Liq Vol Flow Spec	4,283	m3/h
Mass Density	1161	kg/m3
Z Factor	0,1425	
Viscosity	0,2274	cP
Kinematic Viscosity	0,1958	cSt

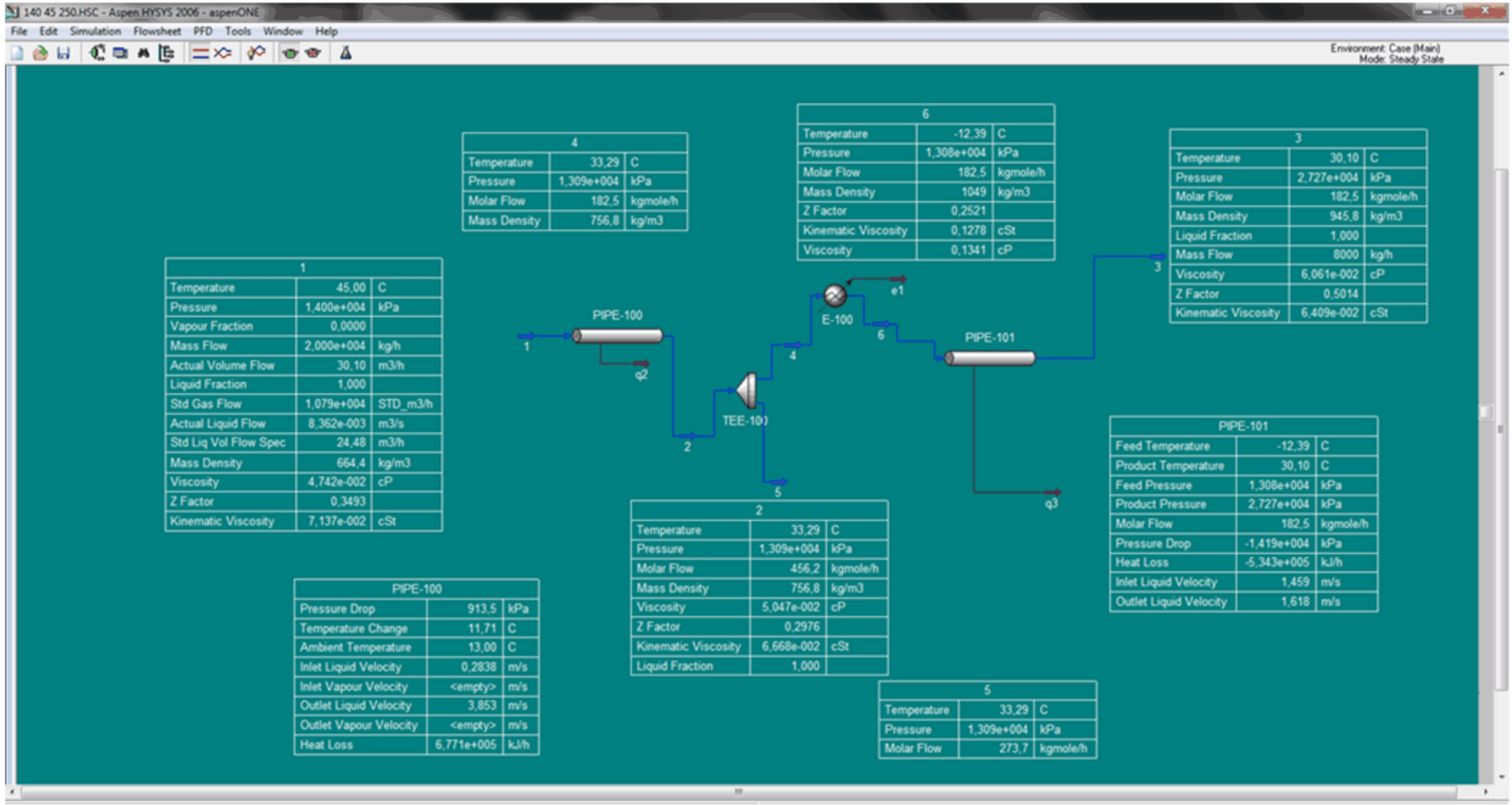
2		
Temperature	6,481	C
Pressure	6975	kPa
Molar Flow	79,83	kgmole/h
Vapour Fraction	0,0000	
Std Gas Flow	1887	STD_m3/h
Std Liq Vol Flow Spec	4,283	m3/h
Actual Gas Flow		ACT_m3/h
Liquid Fraction	1,000	
Viscosity	9,676e-002	cP
Cp/Cv	1,718	
Z Factor	0,1432	
Kinematic Viscosity	0,1053	cSt
Mass Density	918,8	kg/m3

3		
Temperature	48,02	C
Pressure	1,902e+004	kPa
Molar Flow	79,83	kgmole/h
Vapour Fraction	0,0000	
Liquid Fraction	1,000	
Mass Density	751,0	kg/m3
Z Factor	0,4159	
Viscosity	5,176e-002	cP
Kinematic Viscosity	6,893e-002	cSt

PIPE-100		
Pressure Drop	24,82	kPa
Temperature Change	-56,48	C
Ambient Temperature	12,00	C
Inlet Liquid Velocity	2,842e-002	m/s
Inlet Vapour Velocity	<empty>	m/s
Outlet Liquid Velocity	0,5555	m/s
Outlet Vapour Velocity	<empty>	m/s
Heat Loss	-4,301e+005	kJ/h

PIPE-101		
Feed Temperature	6,481	C
Product Temperature	48,02	C
Feed Pressure	6975	kPa
Product Pressure	1,902e+004	kPa
Molar Flow	79,83	kgmole/h
Pressure Drop	-1,205e+004	kPa
Temperature Drop	<empty>	C
Heat Loss	-2,456e+005	kJ/h
Inlet Liquid Velocity	0,7287	m/s
Inlet Vapour Velocity	<empty>	m/s
Outlet Liquid Velocity	0,8915	m/s
Outlet Vapour Velocity	<empty>	m/s
Temperature Change	-41,54	C

Prilog 3 *Model sustava za transport i utiskivanje CO_2 u programu HYSYS*



Prilog 4 *Model sustava za transport i utiskivanje CO_2 s razdjelnikom dolaznog fluida i izmjenjivačem topline*