

Janusz SZYMKÓW¹, Szymon MAZEPA²

e-mail: janusz.szymkow@pwr.wroc.pl

¹ Zakład Aparatury Procesowej, Wydział Mechaniczno-Energetyczny, Politechnika Wrocławska, Wrocław² HS Wrocław Sp. z o.o., UTC Aerospace systems (A United Technologies Corporation)

Rozkład wielkości porów oraz zdolność adsorpcyjna CO₂ próbek ze złóż geologicznych

Wstęp

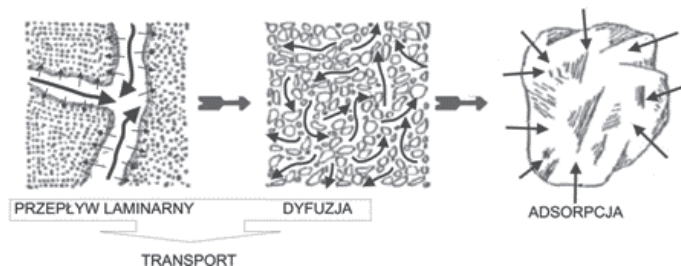
Jednym z elementów ochrony środowiska jest ograniczenie emisji szkodliwych gazów powstających w procesie spalania. Powszechnie uważa się, iż za efekt cieplarniany w 90% odpowiada ditlenek węgla; pozostałe gazy to: metan, tlenki azotu, ozon i freony. Obecnie istnieje kilka metod ograniczania emisji CO₂ do atmosfery. Ograniczenie emisji ditlenku węgla można osiągnąć poprzez: podnoszenie efektywności energetycznej procesów konwersji energii, wytwarzanie energii ze źródeł odnawialnych oraz wykorzystanie paliw kopalnych z zastosowaniem CCS (*Carbon Capture Storage*) – technologii wychwytywania i składowania CO₂.

W Polsce, gdzie 95% energii elektrycznej wytwarzane jest z węgla poprawa sprawności instalacji energetycznych oraz zastosowanie odnawialnych źródeł energii jest niewystarczające. W związku z tym prowadzone są prace naukowo badawcze nad zatłaczaniem i magazynowaniem CO₂ w głębokich strukturach geologicznych. Jak ważna jest to tematyka, świadczy otwarcie w Norwegii w maju 2012 roku największej na świecie stacji sekwestracji w Mongstad.

Aby zastosować metodę zatłaczania CO₂ w porowate złoża geologiczne, winny być spełnione takie kryteria, jak wpływ na środowisko czy długoletni okres składowania. Ważną kwestią jest fizyczne zachowanie się złoża podczas etapu nasycania jego struktury porowatej dwutlenkiem węgla. Należy uwzględnić tutaj zdolności transportu CO₂ wzdłuż struktury porowatej oraz zdolność adsorpcyjną, która w znacznym stopniu wpływa na możliwość magazynową złoża. Jak zauważają *Parczewski i in.* [2008] *zagadnienia transportu CO₂, a w szczególności magazynowanie CO₂ we wglębnym strukturach – mają wybitnie lokalny charakter, gdyż w największym stopniu zależą od warunków i specyficznych właściwości fizycznych i geochemicznych złoża – magazynu CO₂*. Oznacza to, że w aspekcie magazynowania ditlenku węgla należy szczególnie rozpoznać strukturę przestrzeni porowej złoża.

Procesy zachodzące podczas zatłaczania CO₂

Procesy transportu i adsorpcji zachodzące podczas zatłaczania CO₂ w złożo porowate zdeterminowane są takimi parametrami jak porowatość oraz rozkład rozmiarów porów danej struktury [*Bush, 2008*].



Rys. 1. Procesy zachodzące podczas zatłaczania ditlenku węgla w złożo porowate

Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej, IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry – przyjęła ściśle określone granice dzielące pory na trzy grupy w zależności od ich rozmiarów [Clarson, 1999]:

- Mikropory o rozmiarach poniżej 2 nm, porównywalne z rozmiarami adsorbowanych cząsteczek. Objętość właściwa mikroporów, czyli

objętość mikroporów odniesiona do jednostki masy adsorbentu, stanowi podstawową cechę adsorbentów.

- Mezopory o rozmiarach 2÷50 nm, których promienie efektywne są większe od adsorbowanych cząsteczek. Siły adsorpcyjne występują tylko w niewielkiej odległości od ścianek porów. Na ich powierzchni zachodzi zarówno adsorpcja monomolekularna jak i polimolekularna. Możliwa jest również kondensacja kapilarna. Charakterystyki mezoporów dokonuje się najczęściej przez określenie powierzchni właściwej, objętości porów oraz funkcji rozkładu objętości porów wg ich przeciętnej średnicy.
- Makropory o rozmiarach powyżej 50 nm mają najmniejsze powierzchnie właściwe. Adsorpcja w makroporach zachodzi bardzo rzadko, służą one głównie do transportu adsorbowanych substancji od powierzchni zewnętrznej do porów o mniejszych rozmiarach.

Badania eksperymentalne

Metodyka badań i materiały badawcze

Badania struktury porowatej próbek geologicznych przeprowadzono w *Zakładzie Chemii i Technologii Paliw Politechniki Wrocławskiej* wykorzystując dwie metody badawcze: porozymetrię rtęciową oraz metodę sorpcji i desorpcji BET

Wykorzystano następujące aparaty:

- porozymetr rtęciowy *PASCAL 440* produkcji *CE Instruments*. Osiągane ciśnienia, sięgające 400 MPa, pozwalają na pomiar objętości porów o promieniach z zakresu od ok. 7500 nm do 1,8 nm, tzn. od makroporów do mezoporów bardzo małych rozmiarów.
- wysokopróżniową, grawimetryczną aparaturę sorpcyjną z wagami kwarcowymi typu *McBain-Backra*.

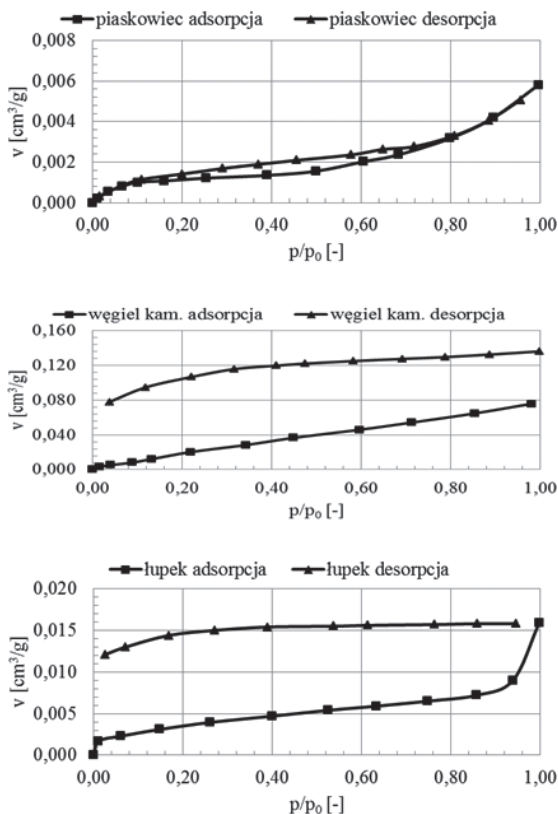
W celu scharakteryzowania struktury porowatej badanych adsorbentów oraz określenia ich właściwości sorpcyjnych, przeprowadzono pomiar izoterm sorpcji dwutlenku węgla i benzenu w temperaturze 25°C.

Do analizy porozymetrycznej oraz sorpcyjnej użyte zostały następujące próbki materiałów porowatych:

- **piaskowiec**
odwiert: Września IG-1
miejsowość: Psary Małe
litostratygrafia: czerwony spągowiec górny, poziom zbiornikowy 4026,5÷4762,5 m – perm
głębokość wydobywania: 4069,2÷4092,6 m
archiwum: CAG PIG Warszawa
nr archiwalny: 123272
- **łupek**
odwiert: Tuszcz IG-1
miejsowość: Zawiszyn
litostratygrafia: pasłęckie warstwy środkowe i dolne, poziom zbiornikowy 1929÷1963,8 – landower
głębokość wydobywania: 1959,4÷1963,8 m
archiwum: CAG PIG Warszawa
nr archiwalny: 69444
- **węgiel kamienny**
wydobycie na potrzeby *Kopalni Janina*
miejsowość: Libiąż
głębokość wydobywania: ok. 500 m

Wyniki pomiarów i dyskusja

Badanie sorpcji benzenu na powierzchni próbki piaskowca, węgla kamiennego i łupka pozwoliło na wykreślenie izoterm adsorpcji i desorpcji widocznych na rys. 2. Eksperyment przeprowadzono w temperaturze 25°C. Ciśnienie adsorbentu zwiększono aż do osiągnięcia ciśnienia nasycenia $p_0 = 95,18$ mmHg.



Rys. 2. Izoterm adsorpcji i desorpcji C₆H₆ na powierzchni piaskowca, węgla kamiennego oraz łupka

Otrzymałą izotermę zgodnie z wytycznymi teorii BET należy przedstawić w układzie współrzędnych x – y, gdzie:

$$x = (p/p_0)/v(1 - p/p_0) \tag{1}$$

$$y = p/p_0 \tag{2}$$

Linearyzacji podlegają wartości izoterm z zakresu ciśnień względnych $0,05 < p/p_0 < 0,35$. Po przeprowadzeniu niezbędnych obliczeń otrzymano zlinearyzowane postacie izoterm, z których można wyznaczyć wartości a_0 (punkt przecięcia się z osią rzędnych) oraz a_1 (tangens kąta nachylenia prostej), a następnie obliczyć wartości objętości monowarstwy adsorbentu:

$$v_m = 1/(a_0 + a_1) \tag{3}$$

parametru

$$c = a_1/a_0 + 1 \tag{4}$$

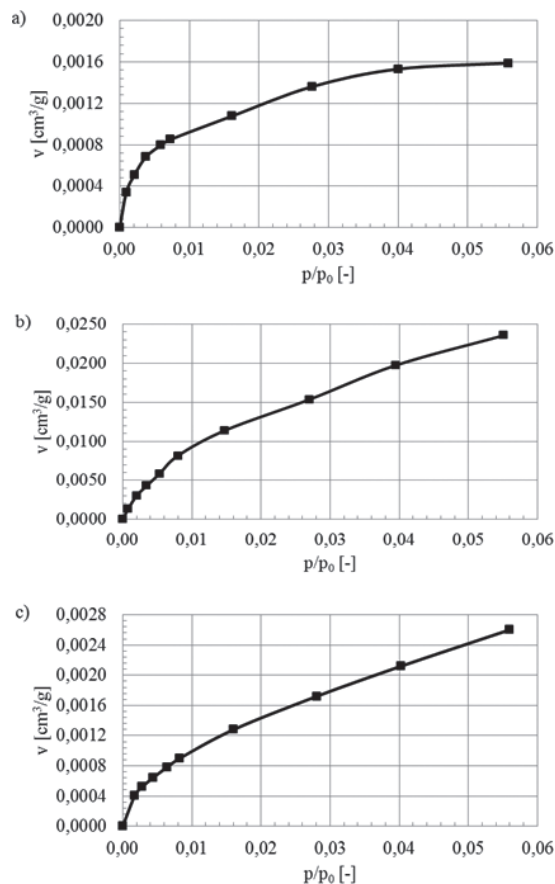
Powierzchnię właściwą badanego materiału obliczono przyjmując: wartość powierzchni siadania cząsteczki benzenu $\omega = 4,10 \cdot 10^{-19}$ m², objętość molową benzenu $v_{mol} = 0,08941$ dm³/mol

Tab. 1. Porównanie wartości powierzchni właściwej obliczonych metodą sorpcji BET (A_{BET}) oraz wyników otrzymanych z porozymetrii rtęciowej (A_{Hg})

	Piaskowiec	Węgiel kamienny	Łupek
A_{BET} [m ² /kg]	$2,6 \cdot 10^3$	$75,4 \cdot 10^3$	$8,4 \cdot 10^3$
A_{Hg} [m ² /kg]	$9,1 \cdot 10^3$	$27,0 \cdot 10^3$	$2,7 \cdot 10^3$

Porównując wyniki metody sorpcyjnej z wynikami porozymetrii rtęciowej należy pamiętać o różnicach w zakresach obu technik badawczych. Metoda sorpcyjna pozwala określać teksturę materiałów

porowatych o rozmiarach porów od 50 nm do dziesiątych części nanometra, w zależności od adsorbowanego gazu. Porozymetria polegająca na penetracji struktury porowatej badanego materiału pozwala mierzyć rozmiary porów od kilku μ m do ok. 6 nm przy ciśnieniu właczania rtęci rzędu 200 MPa. Obie wartości są więc silnie zależne od zakresu ich wyznaczenia i dostarczają różnych informacji.



Rys. 3. Izoterma adsorpcji CO₂ na powierzchni: a) piaskowca, b) węgla kamiennego, c) łupka

Objętość porów badanych próbek w metodzie sorpcyjnej wyznaczono na podstawie izoterm sorpcji CO₂ (Rys. 3).

Przedstawiając izotermę w układzie x – y, gdzie:

$$x = (RT \ln(p_0/p))^2 \tag{5}$$

$$y = \ln v \tag{6}$$

odczytano $\ln v$, a następnie obliczono objętość porów v.

Tab. 2. Porównanie wartości objętości mikroporów otrzymanych za pomocą równania Dubinina-Raduszkiewicza

	Piaskowiec	Węgiel kamienny	Łupek
Objętość mikroporów v, dm ³ /kg	0,0023	0,062	0,0069

Rozkłady objętości porów w zależności od ich promieni dla wyników analizy sorpcyjnej wyznaczono w oparciu o teorię kondensacji kapilarnej gazu adsorbowanego. Zjawisko to zachodzi wewnątrz mezoporów i polega na kondensacji adsorbentu zanim osiągnięte zostanie ciśnienie pary nasyconej p₀ nad płaską powierzchnią. Proces kondensacji kapilarnej zaczyna się już w zakresie średnich wartości ciśnień.

Obliczenia rozkładu objętości porów w zależności od ich średnicy przeprowadzono dla desorpcyjnej gałęzi izoterm benzenu. Zakładając szczelinowy kształt porów równanie *Kelvina* na szerokość kapilary, w której przy ciśnieniu par adsorbentu następuje jego skroplenie przyjmuje postać:

$$d_k = - \frac{2\sigma v_{mol} \cos \varphi}{RT \ln \frac{p}{p_0}} \quad (7)$$

Rzeczywiste szerokości porów d są większe od szerokości kelwinowskich o grubość warstwy adsorpcyjnej l

$$d = d_k + 2l \quad (8)$$

Na każdym etapie desorpcji zachodzi odparowanie ciekłego adsorbentu z porów, których efektywne szerokości mieszczą się w przedziale wielkości odpowiadających temu etapowi. Wiedząc, że określonemu ciśnieniu względnemu p/p_0 odpowiada ściśle określona wartość szerokości kelwinowskich d_k , które można obliczyć z równania *Kelvina* oraz znając grubość warstwy adsorpcyjnej wyznaczono rozkład objętości porów względem ich średnicy (Tab. 3).

Tab. 3. Rozkłady objętości mikro- i mezoporów [m^3/kg] dla próbek piaskowca, węgla kamiennego i łupka wyznaczone za pomocą równania *Kelvina*

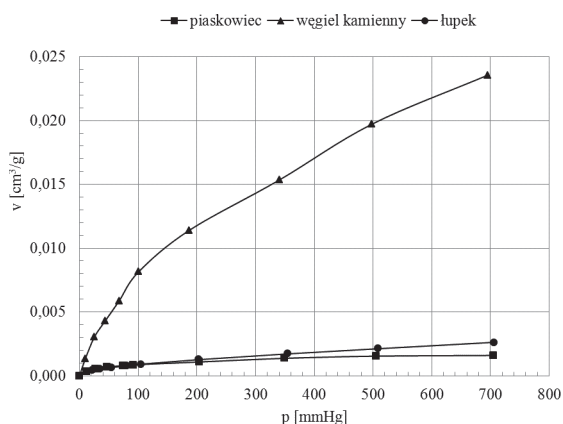
	Zakres szerokości porów [nm]					
	0÷0,4	0,4÷2	2÷3	3÷5	5÷10	10÷50
Piaskowiec	2,2	0,8	0,5	0,6	1,0	2,4
Węgiel kamienny	0	91,0	21,0	10,0	7,0	5,0
Łupek	0	13,9	1,1	0,4	0,1	1,7

Rozkłady objętości mikro-, mezo- i makroporów wyznaczone przy użyciu porozymetrii rtęciowej otrzymano w postaci gotowych raportów. Wyniki pokazano w tab. 4.

Tab. 4. Rozkłady objętości mezoporów [m^3/kg] dla próbek piaskowca, węgla kamiennego i łupka wyznaczone za pomocą porozymetrii rtęciowej

	Zakres szerokości porów [nm]					
	0÷0,4	0,4÷2	2÷3	3÷5	5÷10	10÷50
Piaskowiec	2,2	0,8	0,5	0,6	1,0	2,4
Węgiel kamienny	0	91,0	21,0	10,0	7,0	5,0
Łupek	0	13,9	1,1	0,4	0,1	1,7
	16÷18	18÷20	20÷30	30÷40	40÷50	makropory
Piaskowiec	0	0	4,80	1,93	1,44	
Węgiel kamienny	1,74	0,69	2,62	0,87	0,37	
Łupek	1,54	2,30	2,31	0	0	

Pojemność adsorpcyjną wyrażoną w objętości zaadsorbowanego dwutlenku węgla przypadającej na jednostkę masy materiału porowatego wyznaczono w oparciu o sorpcyjną metodę badawczą. Wyniki doświadczenia przedstawiono na rys. 4.



Rys. 4. Porównanie izoterm adsorpcji CO_2 na piaskowcu, węglu kamiennym oraz łupku

Przebieg izoterm adsorpcji na węglu kamiennym odbiega od izoterm wykreślonych dla piaskowca i łupka. Potwierdza to wysoką zdolność adsorpcyjną tej struktury przewidywaną na podstawie rozkładu objętości porów.

Tab. 4. Zdolności adsorpcyjne badanych materiałów porowatych przy ciśnieniu 700 mmHg i temperaturze 25°C

	Piaskowiec	Węgiel kamienny	Łupek
Zdolność adsorpcyjna CO_2 przy ciśnieniu 933 hPa, [$kg CO_2/kg$ materiału]	$1,65 \cdot 10^{-3}$	$24,53 \cdot 10^{-3}$	$2,76 \cdot 10^{-3}$

Wnioski

Przeprowadzone badania struktur porowatych węgla kamiennego, piaskowca i łupka pozwoliły ocenić ich zdolności adsorpcyjne. Informacje na temat charakterystyki ich tekstur zgromadzone na podstawie dwóch metod badawczych pozwalają przewidywać przebieg procesu adsorpcji dwutlenku węgla na większą skalę. Dane pomiarowe otrzymane z porozymetrii rtęciowej oraz z analizy sorpcyjnej pokrywają się w zakresach średnich i dużych mezoporów. Rozbieżności występujące w zakresie mikroporów wynikają z ograniczeń metod badawczych.

Porozymetria rtęciowa dostarczyła dodatkowych informacji na temat rozkładów makroporów istotnych w kontekście transportu płynów przez strukturę porowatą. Dzięki przeprowadzeniu dwóch osobnych i niezależnych analiz uzyskano pełną charakterystykę badanych materiałów.

Dane eksperymentalne świadczą o wysokiej zdolności adsorpcyjnej próbki węgla kamiennego. Przebieg izoterm adsorpcji dwutlenku węgla charakteryzuje się gwałtownym wzrostem w zakresie ciśnień do 700 mmHg. Maksymalna zdolność adsorpcyjna osiągnięta w tym zakresie ciśnień to $24,53 \cdot 10^{-3} kg CO_2$ przypadająca na 1 kg węgla kamiennego. Izoterm piaskowca i łupka mają przebiegi zbliżone do siebie i osiągają zdolności adsorpcyjne równe $1,65 \cdot 10^{-3}$ oraz $2,76 \cdot 10^{-3} kg CO_2$ na 1 kg próbki. Tak znaczne różnice spowodowane są odmiennymi rozkładami objętości porów każdej struktury. W próbce węgla kamiennego największy udział objętościowy mają mikropory z zakresu 0,4÷2 nm zajmując aż 91 m^3/kg . Rzutuje to bezpośrednio na wielkość powierzchni właściwej, która dla zakresu mikro- i mezoporów wynosi $75 \cdot 10^3 m^2/kg$. Próbkę piaskowca oraz łupka nie posiadają struktury równie bogatej w mikropory, przez co ich powierzchnie właściwe oraz zdolności adsorpcyjne są mniejsze.

Informacje zawarte w niniejszej pracy na temat struktur piaskowca, węgla kamiennego oraz łupka mogą być wskazówką i nie można odnosić ich do oceny przydatności sorpcyjnej całego złoża, z którego pochodzą. Ważny jest również aspekt szczelności warstw leżących powyżej poziomu zbiornikowego, w której przewiduje się składowanie CO_2 . W obliczu zwiększonego zainteresowania metodą sekwestracji ditlenku węgla stanowią cenną bazę wiedzy na temat charakterystyki struktur występujących w Polsce.

LITERATURA

- Bush A., 2008. Carbon dioxide storage potential of shales. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2, nr 3, 297-308. DOI: 10.1016/j.ijggc.2008.03.003
- Clarson C.R., 1999. The effect of pore structure and gas pressure upon the transport properties of coal: a laboratory and modeling study. 2. Adsorption rate modeling. *Fuel*, 78, 1345-1362. DOI: 10.1016/S0016-2361(99)00056-3
- Labus M., 2010. Próba oceny krajowych zasobów złóż serpentynitu dla celów sekwestracji CO_2 . *Górnictwo i Geologia*, 5, nr 2, 133-141
- Parczewski Z. (przy współpracy ekspertów z PGNiG S.A.), 2008. *Wstępna ocena potencjalnych możliwości magazynowania CO_2 we wglębnych strukturach geologicznych, z uwzględnieniem uwarunkowań produkcji gazu ziemnego oraz PMG w Polsce w horyzoncie 2030 roku - Raport cząstkowy 2* (10.2012): <http://www.toe.pl/serwisy/2/upl/56871ec2b7093cb7a243d443c2346a65.pdf>
- Zarębska K., Dudzińska A., 2008. Możliwość magazynowania CO_2 w pokładach węgla kamiennych – weryfikacja danych doświadczalnych, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 24, nr 3/3, 347-355