



Magazynowanie CO₂ w pokładach węgla i jego konkurencyjna sorpcja z CH₄ - analiza teoretyczna

Storage of CO₂ in the coal beds and its competitive sorption with CH₄ – theoretic analysis

Dr inż. Grzegorz S. Jodłowski*)

Treść: Przedmiotem badań była symulacja izoterm sorpcji mieszanin gazowych CO₂+CH₄, której wyniki ewaluowane były na eksperymentalnych izotermach sorpcji tych gazów w zakresie ciśnień do 3,4 MPa. Wyniki obliczeń zostały wykorzystane do zgrubnego szacowania pojemności magazynowej złóż węgla w Polsce ze względu na dwutlenek węgla na poziomie 30 do 200 milionów Mg oraz potencjalnych możliwości odzyskania metanu. Rzeczywista pojemność może być wyższa, ze względu na wyższe ciśnienia panujące na większych głębokościach zalegania złoża. Do obliczeń wykorzystano Model Sorpcji Wielorakiej (MSW) wraz z jego rozszerzeniem do sorpcji mieszanin gazowych. Przeanalizowano zestaw siedmiu próbek węgla kamiennych o różnym stopniu uwęglenia z klas od 31 do 42. Potwierdzono występowanie mechanizmu konkurencyjnej sorpcji, tak ze względów energetycznych, jak i geometrycznych, dla metanu i dwutlenku węgla. Symulacje izoterm indywidualnych gazów pozwalają stwierdzić efekty różnych wariantów permeacji gazów w złożu i ich wpływ na pojemność magazynową złoża. Natomiast symulowane izoterm sorpcji z mieszaniny CO₂+CH₄ dają obraz potencjalnych możliwości odzyskiwania metanu. Wstępne wyniki pozwalają stwierdzić, że złoża węgla w Polsce pozwalają zmagazynować 10 – 30-letnią produkcję dwutlenku węgla (przy ciśnieniu zatłaczania około 3 MPa) przeciętnej elektrowni o mocy rzędu 300 MW z możliwością odzyskania naturalnie zmagazynowanego w złożu metanu.

Abstract: The present study was designed to simulate sorption isotherms gas mixture of CH₄ + CO₂, the results were evaluated with experimental sorption isotherms of the gases in the pressure up to 3.4 MPa. The calculation results are used for rough estimation of the storage capacity of coal deposits in Poland in the relation to carbon dioxide on the level of 30 to 200 million Mg and the potential to recover methane. Actual capacity may be higher due to the higher pressure prevailing at deeper layers of deposit. The Multiple Sorption Model (MSW) and its extension to the sorption of gas mixtures are used for calculations. Set of seven samples of coals of different ranks from 31 to 42 (accordingly to Polish Coal Classification) was analyzed. The presence of competitive adsorption mechanism for both energy and geometric reasons for methane and carbon dioxide is confirmed. Simulations isotherms of individual gases allow to estimate the effects of different variants of permeation of gases in the coal bed and their effect on the gas storage capacity of the deposit. Moreover, the simulated sorption isotherms of the mixture CO₂ + CH₄ exemplify of the potential methane recovery. Preliminary results allow to conclude that the deposits of coal in Poland gives the possibility to store 10 - 30 years of production of carbon dioxide (with injection pressure of about 3 MPa) for average power plant with a power capacity of 300 MW with the possibility to recover naturally stored in the bed methane.

Słowa kluczowe:

sorpcja, modelowanie, węgiel kamienny, dwutlenek węgla, sekwestracja, odzysk metanu

Key words:

sorption, modeling, hard coal, carbon dioxide, sequestration, methane recovery

1. Wprowadzenie

Metan oraz dwutlenek węgla naturalnie występują w pokładach węgla, stanowiąc zagrożenie podczas eksploatacji złóż. Obecność tych gazów w masie węglowej może powodować ryzyko wybuchu metanu lub wyrzutu gazów i skał w wyniku lawinowej desorpcji i pojawiania się naprężeń w substancji węglowej. Stwarza to konieczność odpowiedniej kontroli i wentylacji wyrobiska kopalni, w szczególności w najbardziej nasyconych metanem partiach złoża. Rozważa się możliwość wykorzystania mieszaniny gazów wentylacyjnych zawierających metan w charakterze nośnika paliwa gazowego (Szteklér, Wójcik 2014, 2015). Z drugiej strony, dwutlenek węgla wytwarzany podczas procesów wydo-

bywczych, przetwórczych oraz produkcji energii stanowi zanieczyszczenie atmosfery, przyczyniając się do antropogenicznego efektu cieplarnianego. Możliwymi rozwiązaniami tego problemu są m.in. obniżanie bezpośrednio emisji poprzez rozwój technologii niskoemisyjnych lub przechwytywanie CO₂ z jego późniejszą utylizacją. Utylizacja dwutlenku węgla może oznaczać chemiczną konwersję tej substancji do użytecznych związków chemicznych (w tym paliw), mineralną karbonatyzację (wiązaną z substancjami mineralnymi, w tym także odpadowymi, np. popiołami) (Mokrzycki, Uliasz-Bocheńczyk 2014, Uliasz-Bocheńczyk, Mokrzycki 2013), zatłaczanie do wyeksploatowanych złóż ropy naftowej z jednoczesną intensyfikacją wydobywania (EOR – Enhanced Oil Recovery), rozpuszczanie w głębokich warstwach wód morskich i oceanicznych oraz składowanie w pokładach solankowych lub porowatych strukturach geologicznych

*) AGH w Krakowie

(Jodłowski, Davidova 2015, Świnder, Uliasz-Bocheńczyk 2010, Tarkowski, Uliasz-Misiak 2003) Jednym z pomysłów na ograniczenie emisji CO₂ jest jego przechwytywanie i magazynowanie w strukturach geologicznych (sekwestracja), w tym w nieeksploatowanych złożach węgla kamiennego. (Baran i in. 2014a, 2014b, Corum i in. 2013, Gentzis 2006, Haljasmaa i in. 2011, Jodłowski, Davidova 2015, Krzemień i in. 2015, Majewska i in. 2014, Rodrigues i in. 2014, Zarebska i in. 2010).

Przyjętą praktyką w opracowaniach naukowych jest użycie modelu złoża nasyconego metanem z jego rozszerzeniem do magazynowania dwutlenku węgla (CO₂-ECBM, tj. CO₂-Enhanced Coal Bed Methane). Podejście to wymaga danych o metanonośności próbek pobranych ze złoża węglowego (*in situ*), a więc dokonania odwiertów i zbadania zawartości metanu w próbkach oraz podnosi koszty. Jednocześnie daje bardzo miarodajną prognozę produkcji metanu, co przy założeniach odnośnie konkurencyjności sorpcji metanu i dwutlenku węgla pozwala oszacować pojemność sorpcyjną danej lokalizacji. Wiadomym jest, że wzmoczona produkcja metanu jest możliwa dla wysokich ciśnień zatłaczania dwutlenku węgla, co jest niekorzystne ze względu na koszty sprężania tego gazu. Modele oparte o podejście Coal Bed Methane bazują na założeniu o wysokich ciśnieniach zatłaczania (Baran i in. 2014b, Baran i in. 2014c, Perera i in. 2015, Zhang, Song 2012). Innym sposobem przewidywania pojemności magazynowej dwutlenku węgla i produkcji metanu jest pomiar sorpcji tych dwóch gazów w instalacji laboratoryjnej na próbkach węgla pobranych z kopalni (*ex situ*) oraz modelowanie sorpcji z wykorzystaniem narzędzi numerycznych. Pomiar izoterm sorpcji metanu i dwutlenku węgla pozwala spojrzeć w istotę procesu sorpcji każdego z tych gazów; wyznaczenie izoterm sorpcji z mieszaniny tych gazów daje sposobność określenia mechanizmu konkurencyjnej sorpcji. Natomiast modelowanie sorpcji na podstawie praw fizykochemicznych pozwala sprawdzić hipotezy odnośnie konkurencyjnej sorpcji. W tym opracowaniu wykorzystano Model Sorpcji Wielorakiej (Jodłowski, Wójcik 2014) do symulacji izoterm sorpcji metanu i dwutlenku węgla (indywidualnych gazów oraz mieszaniny). Efekty symulacji ewaluowane były za pomocą izoterm empirycznych

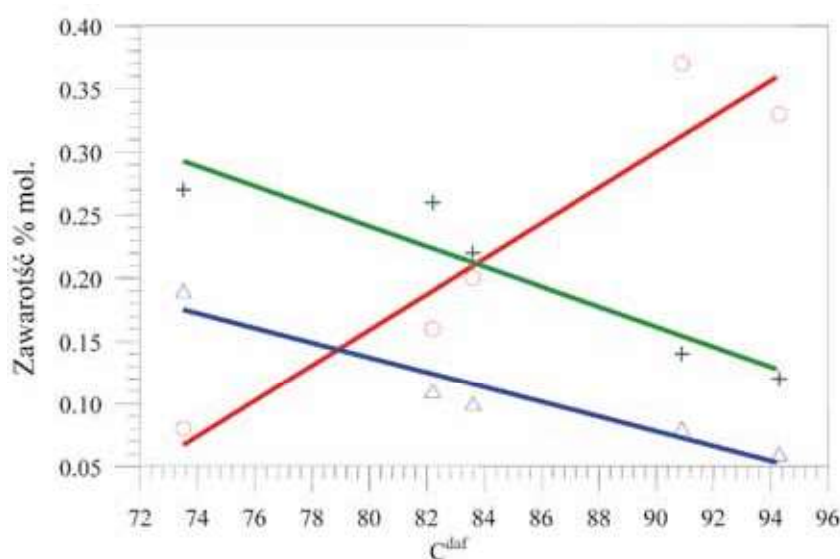
uzyskanych z eksperymentu opisanego w rozdziale 3 oraz z literatury (Ceglarska-Stefańska 1990, Nodzeński 1998) aż do uzyskania zadowalającego wyniku symulacji. Zadowalający wynik symulacji oznacza satysfakcjonujące odwzorowanie zmierzonej izoterm sorpcji przez izotermę symulowaną przy zachowaniu parametrów strukturalnych węgla zgodnych ze znanymi tendencjami (rys. 1). Następnie uzyskane rezultaty odnośnie parametrów sorpcji wykorzystano do teoretycznego oszacowania potencjału magazynowego.

2. Węgiel kamienny jako magazyn gazu

Węgiel jest skomplikowaną substancją o charakterze kopolimeru organicznego powstałego na skutek przemian geochemicznych. Jego geneza powoduje także występowanie substancji mineralnej, której właściwości sorpcyjne są zaniechwalne w porównaniu z właściwościami substancji węglowej. Z punktu widzenia modelowania sorpcji składniki masy węglowej podzielono na grupy (komponenty):

- domeny arenowe - quasi-kryształiczne utwory zbudowane z połączonych płytek zawierających skondensowane pierścienie benzenowe: ich wielkość, budowa i udział molowy zależy od stopnia przeobrażenia substancji węglowej - parametry te pozostają w relacji wzrostowej do stopnia uwęglenia (rys. 1);
- połączone łańcuchy alifatyczne, alicykliczne i heterocykliczne: ich udział molowy także pozostaje w relacji wzrostowej do stopnia uwęglenia;
- luźne łańcuchy alifatyczne, alicykliczne i heterocykliczne o udziale molowym spadającym wraz ze wzrostem uwęglenia substancji węglowej (rys. 1);
- pory (szczególnie submikropory): otwory w substancji węglowej stanowiące centra sorpcyjne dla cząsteczek sorbatu;
- domieszki mineralne: utwory pochodzące z domieszkowania basenu sedymentacyjnego przez naturalne substancje mineralne (Jodłowski, Wójcik 2013).

Dwa pierwsze komponenty stanowią sieć makromolekularną węgla tworząc ograniczenie sztywną strukturę



Rys. 1. Tendencje zmian udziału molowego komponentów struktury kopolimeru węglowego; linia zielona (+) - udział submikroporów, linia niebieska (Δ) - udział łańcuchów luźnych, linia czerwona (O) - udział domen arenowych
 Fig. 1. Tendencies of the mole ratio in the coal copolymer structure: green line (+) – ratio of submicropores, blue line (Δ) – ratio of unconnected chains, red line (O) – ratio of arene domains

obejmującą całą objętość masy węglowej. Przemieszczenie obiektów fazy makromolekularnej związane jest z pokonaniem dużych sił kohezji, a zatem wymaga dużej energii. Trzeci składnik stanowi elastyczną fazę molekularną, której obiekty mogą się przemieszczać wewnątrz sieci makromolekularnej w pewnych warunkach. Energia potrzebna na pokonanie sił kohezji fazy molekularnej jest zdecydowanie mniejsza niż dla fazy makromolekularnej. Pory występujące w substancji węglowej są wysokoenergetycznymi kontaktami dla cząsteczek sorbatu (szczególnie submikropory - otwory porównywalne z wielkością molekuly sorbatu).

Submikropory stanowią najbardziej istotny składnik sorbentu węglowego ze względu na wysokie energie kontaktu z molekułami sorbatu oraz dużą ich liczbę (znakomita większość powierzchni jest tworzona przez submikropory).

W skali molekularnej oddziaływania cząsteczek sorbatu z elementami struktury węglowej (segmentami lub całymi obiektami, jak w przypadku submikroporów) odbywa się poprzez kontakty, czyli miejscami styku hipotetycznych sfer, z których składa się cała przestrzeń, tworzących wirtualną sieć. Zajmowanie danej klatki sieci przez dwa obiekty jest wykluczone za wyjątkiem porów i cząsteczek sorbatu. Wartość energii kontaktu oraz liczba kontaktów decyduje o przydzieleniu cząsteczki do podukładu sorpcyjnego. Maksymalna liczba kontaktów w takiej sieci wynosi $\xi=12$ (stała sieci – jak w układzie warstw kul leżących na sobie, w którym każda kula może stykać się maksymalnie tylko z 12 innymi kulami – sześcioma w swojej warstwie, trzema z warstwy wyższej i trzema z warstwy niższej) i jest osiągana tylko w podukładzie adsorpcyjnym. W podukładzie rozszerzalnościowym zawiera się zazwyczaj w zakresie $6 < \xi < 12$ i w obu segmenty mają kontakty o charakterze kohezyjnym, w podukładzie rozszerzalnościowym pojawiają się także kontakty segmentów o charakterze adhezyjnym. Natomiast w podukładzie adsorpcyjnym liczba kontaktów wynosi zazwyczaj $\xi < 6$ i mają one charakter adhezyjny. Powyższy schemat opisuje idealny układ sorpcyjny, w rzeczywistości zarówno liczby kontaktów, jak i ich charakter mogą odbiegać nieznacznie od podanych ograniczeń teoretycznych, co zostało uwzględnione w modelu. Na skutek kontaktów cząsteczek sorbatu w układach adsorpcyjnym i rozszerzalnościowym następuje zmiana energii kontaktów (w ujęciu statystycznym), podobnie wzajemne kontakty cząsteczek adsorbentu na powierzchni obniżają energię kontaktów adhezyjnych. Ponadto, w przypadku skomplikowanego kształtu submikroporów liczba kontaktów, w podukładzie adsorpcyjnym może być nieco wyższa (stosy odbiegające od założeń teorii Brunauera-Emmeta-Tellera). Zagadnienie to, zwane heterogenicznością powierzchni, jest tematem odrębnych rozważań. (Duda i in. 2013, Jodłowski i in. 2016, Milewska i in. 2014). Występujące w masie węglowej wtrącenia mineralne oraz domeny arenowe wprowadzają objętość niedostępną dla cząsteczek sorbatu, co obniża entropię układu.

Opisana powyżej struktura decyduje o występowaniu w masie węglowej trzech typów zjawisk: adsorpcji, czyli lokowania cząsteczek na powierzchni, adsorpcji - ulokowaniem cząsteczek w objętościowej fazie węgla z wytworzeniem otworu, którego wcześniej nie było oraz ekspansji (rozszerzalności), podczas której istniejące submikropory zostają powiększone w trakcie lokowania tam cząsteczek sorbatu ze względów geometrycznych (dla submikroporów mniejszych od molekuł sorbatu) lub energetycznych (dla submikroporów o rozmiarze molekuł sorbatu, ale w sytuacji gdy występuje zawada energetyczna, np. polarność sorbatu). Dwa ostatnie typy zjawisk występują z pokonaniem sił kohezji sorbentu i związane są ze zmianą położenia lub kształtu drugiego i trzeciego komponentu struktury węglowej (łańcuchy połą-

zione i luźne). Domeny arenowe uważa się za sztywne do tego stopnia, że ich budowa nie może się zmieniać pod wpływem sorpcji (adsorpcji).

Analiza entalpii i entropii układu sorpcyjnego z uwzględnieniem powyższych założeń prowadzi do termodynamicznych równań sorpcji w podukładach sorpcyjnych i pozwala wyznaczyć dystrybucję cząsteczek sorbatu pomiędzy poszczególne podukłady sorpcyjne. Możliwość ta jest o tyle istotna, że molekuly sorbatu mogą migrować w objętości złoża w podukładach adsorpcyjnym i rozszerzalnościowym, natomiast w układzie adsorpcyjnym tylko poprzez system spękań w skale węglowej. Model Sorpcji Wielorakiej (MSW) (Jodłowski 2000, Jodłowski i in. 2007, Milewska i in. 2014), którego założenia opisane zostały powyżej, umożliwia symulację izoterm sorpcji w podukładach, włącznie z rozdziałem izoterm adsorpcji na mono- i wielowarstwową.

W skali makro skala węglowa nie jest ośrodkiem ciągłym, lecz występują w niej szczeliny i spękania. Taka struktura ujęta jest w modelu blokowym (*butt cleat, face cleat*) skały węglowej. Szczeliny i spękania stanowią potencjalne kanały, którymi metan i dwutlenek węgla mogą migrować wewnątrz depozytu, a także poza jego obręb. Istotnym parametrem oceny przydatności pokładu do magazynowania gazu jest nieprzepuszczalność skał nadkładowych. Z drugiej strony gaz obecny w złożu (metan oraz dwutlenek węgla, biogeniczny i termogeniczny) powodują pęcznienie substancji węglowej. Doświadczenie wykazało, że kilka dób po zatłoczeniu gazu następuje znaczący spadek strumienia gazu przepływającego przez strukturę węglową, tym samym następuje samouszczelnienie złoża (Haljasmaa i in. 2011, Moore 2012).

3. Sposób badań próbek węgla

Pomiary izoterm sorpcji zostały przeprowadzone w laboratorium sorpcji wysokociśnieniowej. Próbki węgla z polskich kopalń zostały rozdrobnione do ziarna o rozmiarach 0,2 mm i odsiane. Naważkę węgla o masie ok. 0,5 kg wprowadzono do ampulki aparatury pomiarowej i odgazowywano do próżni statycznej rzędu 1 Pa przez 24 godziny. Pomiaru sorpcji dokonywano poprzez dodanie określonej ilości gazu i wyczekiwanie aż do osiągnięcia równowagi sorpcyjnej, przy czym kryterium osiągnięcia równowagi termodynamicznej było utrzymanie stałego ciśnienia i temperatury. Kolejny punkt otrzymywano poprzez dozowanie kolejnej ilości gazu z powtórzeniem procedury uzyskania równowagi sorpcyjnej. Podczas obliczeń wartości sorpcji uwzględniono nieidealność gazu, stosując równanie Beattie-Bridgema. Ilość zasorbowaną obliczano z różnicy ciśnień przed i po sorpcji, przy uwzględnieniu objętości martwej aparatu (wyznaczonej przez odjęcie objętości ziaren węgla od całkowitej objętości aparatu) (Jodłowski i in. 2007, Nodzeński 1996) Ilość zaadsorbowana wyliczana była w Nm^3/g próbki węgla, a następnie dla potrzeb modelu została przeliczona na jednostkę mmol/g .

4. Wyniki obliczeń

Do badania wykorzystane zostały próbki węgla, których parametry zostały przedstawione w tab. 1. W modelowaniu wykorzystane zostały izoterm sorpcji dwutlenku węgla i metanu, a w wybranych przypadkach także pary wodnej.

W wyniku użycia modelu MSW otrzymano zestaw parametrów identyfikujących struktury badanych próbek węgla oraz opisujących proces sorpcji. Zastosowano procedurę niezmienniczą obliczeń, w której uzyskane parametry struktury przy analizie sorpcji kilku sorbatów dają zwiększoną pewność

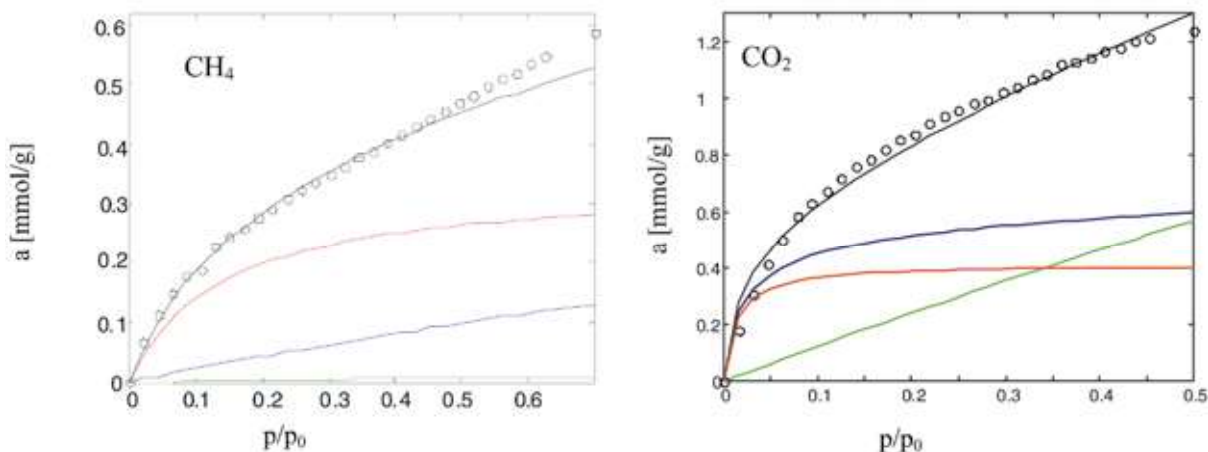
Tabela 1. Parametry badanych próbek węglowych
Table 1. Parameters of investigated hard coal samples

Próbka	d_{lic} [g/cm ³]	d_{Hg} [g/cm ³]	Analiza techniczna			Analiza elementarna			
			A ^a	W ^a	V ^{daf}	C ^{daf}	H ^{daf}	S ^{daf}	(O+N) ^{daf}
31	1,387	1,230	15,50	1,65	40,90	79,60	5,00	0,71	14,69
32	1,36	1,255	2,48	3,76	40,80(a)	80,88	5,26	0,62(a)	13,14
34	1,35	1,23	6,15	1,55	29,20	86,40	4,9	0,8	8,37
35	1,36	1,306	16,64	1,32	32,68(a)	86,55	5,22	0,90(a)	7,37
37	1,4	1,30	7,78	1,25	27,90	87,60	4,88	b.d.	6,41
41	1,29	1,26	2,27	b.d.	22,43	90,08	4,76	b.d.	4,13
42	1,43	1,357	3,70	0,81	6,09(a)	92,41	3,02	0,46(a)	4,09

na uzyskanie prawidłowego wyniku w odniesieniu do analizy pojedynczej izotermy. Ponadto stosuje się parametr niezmienniczy sorpcji w postaci pojemności monowarstwy adsorpcyjnej, gdyż zdaniem zespołu pokrycie powierzchni węgla dla sorbatów o podobnych charakterze powinno być takie samo. Wybrane wyniki identyfikacji sorpcji pojedynczych gazów na próbce węglowej 32 zaprezentowane zostały na rys. 2.

Zauważyć można, że między sorpcją metanu i dwutlenku węgla występują zasadnicze różnice, mianowicie metan nie rozpuszcza się w objętości substancji węglowej, co objawia się brakiem absorpcji. Zatem metan może przemieszczać się w złożu węglowym tylko poprzez strukturę spękań (oraz wolniej poprzez dyfuzję/absorpcję w substancji węglowej) co, zwa-

żywszy na brak absorpcji i niską rozszerzalność, nie napotyka przeszkód w postaci pęcznienia masy węglowej. W przypadku dwutlenku węgla sytuacja jest odmienna; wykazuje on wysoką absorpcję oraz rozszerzalność, a zatem wpompowanie dodatkowej porcji dwutlenku węgla do złoża będzie powodować pęcznienie oraz uszczelnianie złoża. Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku pozostałych badanych próbek, z tym że poziom absorpcji i rozszerzalności spada wraz ze stopniem uwęglenia. Wybrane wyniki odnoszące się do deponowania metanu i dwutlenku węgla w masie węglowej zebrano w tab. 2. Ciśnienia dla izoterm nie osiągają okolic ciśnień saturacji dla metanu i dwutlenku węgla ze względu na dostępną aparaturę badawczą, której zakres pomiarowy ograniczał się do 3,5 MPa.



Rys. 2. Izotermy sorpcji wielorakiej CH₄ i CO₂ dla próbki węgla 32: czarne kółka – zmierzona izoterma sorpcji, linia zielona – absorpcja, linia niebieska – rozszerzalność, linia czerwona – adsorpcja, linia czarna – całkowita sorpcja teoretyczna

Fig. 2. Isotherms of multisorption of CH₄ and CO₂ for the coal sample 32: black circles – measured sorption isotherm, green line – absorption, blue line – expansion, red line – adsorption, black line – total theoretical sorption

Tabela 2. Wyniki symulacji izoterm sorpcji metanu i dwutlenku węgla dla wybranych próbek przy ciśnieniu 3,4 MPa
Table 2. Results of sorption isotherms simulations for methane and carbon dioxide for selected samples with pressure up to 3.4 MPa

Próbka	CH ₄ [mmol/g]				CO ₂ [mmol/g]			
	sorpcja całkowita	adsorpcja	rozszerzalność	absorpcja	sorpcja całkowita	adsorpcja	rozszerzalność	absorpcja
31	0,384	0,292	0,075	0,017	0,747	0,483	0,205	0,09
32	0,523	0,366	0,148	0,009	0,763	0,608	0,27	0,148
34	0,326	0,226	0,099	0,001	0,93	0,74	0,186	0,178
35	0,765	0,613	0,139	0,014	1,18	0,901	0,28	0,133
37	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	0,875	0,765	0,145	0,14
41	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	0,83	0,675	0,15	0,148
42	0,827	0,654	0,157	0,016	0,8	0,638	0,163	0,163

Tabela 3. Zasoby węgla według typów dla całości złoża w tys. Mg (Paszczka 2012)
Table 3. Hard coal deposits in Poland in relation to types (accordingly to Polish Coal Classification) for total deposit capacity in thousands of Mg (Paszczka 2012)

Typ węgla	Zasoby		
	bilansowe	pozabilansowe	przemysłowe
31-33	6753784	5933148	3337229
34	2480136	1622554	1815814
35	2120230	670854	1024946
36-38	218317	11045	53856
41-42	145	0	0

Tabela 4. Oszacowana pojemność sekwestracyjna dla złóż węgla kamiennych w Polsce przy uwzględnieniu ciśnienia zatłaczania 3,4 MPa

Table 4. Estimated sequestration capacity for hard coal deposits in Poland assuming injection pressure 3.4 MPa

Typ węgla	dostępnych dla sekwestracji tys. Mg	absorpcja		sorpcja całkowita	
		teoretyczna	sekwestracja	teoretyczna	sekwestracja
		mmol/g	Mg	mmol/g	Mg
31-33	3416555	0,119	17 889 082	0,754	113 347 629
34	664322	0,178	5 202 970	0,93	27 184 056
35	1095284	0,133	6 409 602	1,18	56 867 145
36-38	164461	0,14	1 013 080	0,875	6 331 748
41-42	145	0,155	989	0,815	5 200
Razem			30 515 723		203 735 778

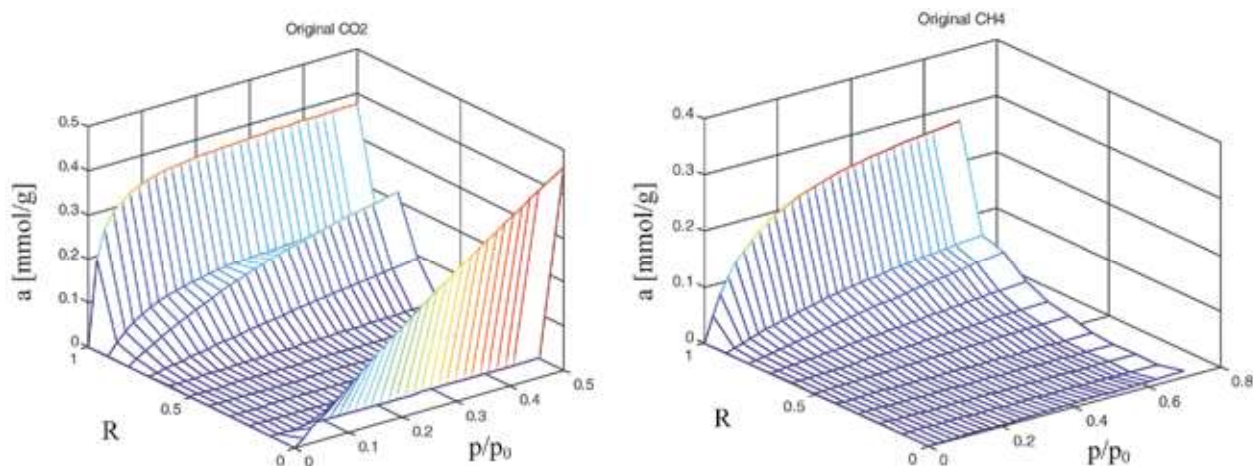
Wyniki symulacji izoterm można wykorzystać do określenia pojemności magazynowej złóż węgla kamiennych na podstawie danych o wielkości złóż w Polsce, zawartych w tab. 3. (Paszczka 2012).

Do celów sekwestracji nie można wykorzystać zasobów węgla kamiennych, które potencjalnie nadają się do wydobycia, dlatego obliczono tę część zasobów bilansowych, które w dającej się przewidzieć przyszłości nie będą eksploatowane. Wielkość złóż węgla kamiennych dostępnych dla celów sekwestracji oraz oszacowane pojemności ze względu na dwutlenek węgla przy ciśnieniu zatłaczania 3,4 MPa przedstawiono w tab. 4. Ze względu na dostępne dane wyniki sorpcji zostały uśrednione dla klas 31-33 oraz 41-42, natomiast dla klas 36-38 przyjęto wartość sorpcji wyznaczoną dla klasy 37 jako uśrednioną w grupie.

Największy potencjał magazynowy dwutlenku węgla tkwi w bilansowych, nieprzemysłowych złożach węgla energetycznych typu 31-33, a następnie dla klas 35 i 34; pozostałe klasy wnoszą marginalny wkład w całkowitą pojemność magazynową. W tab. 4 przedstawiono wyniki obliczeń dla podprocesu sorpcji, jako zjawiska, które z pewnością będzie związane z permeacją gazu przez złożo, natomiast całkowita sorpcja wymaga pełnej dostępności układu szczelin w złożu, aby gaz dotarł do każdej lokalizacji w złożu. Z jednej strony wartości pojemności magazynowej dla całkowitej sorpcji są zawyżone, ze względu na opisane wcześniej zjawisko samouszczelniania złoża po iniekcji dwutlenku węgla (Haljasmaa i in. 2011), z drugiej strony są to wartości zaniżone, albowiem znaczną część udokumentowanych zasobów znajduje się na głębokości 300-500 m (Paszczka 2012), na których panuje pionowa składowa naprężenia górotworu 7-12,5 MPa, którą w trakcie zatłaczania gazu należałoby pokonać, aby ulokować tam jego cząsteczki. Zatem ciśnienia złożowe, przy których będzie następowało zatłaczanie, przekraczają zakres tych badań i można spodziewać się, że pojemność magazynowa może być wyższa nawet niż wyznaczona w tym opracowaniu. Natomiast przy głębokościach poniżej 800 m dwutlenek węgla występuje już w postaci cieczy nadkrytycznej o gęstości 0,468 g/cm³. Jest to obszar fizykochemiczny nieobjęty możliwościami tego modelu.

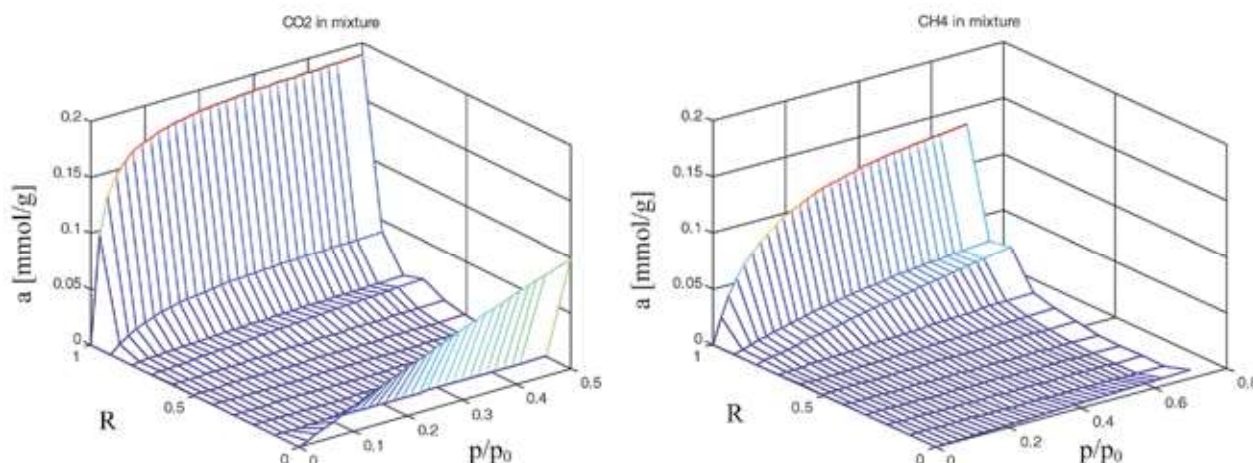
Innym zagadnieniem jest wypieranie metanu ze złóż węgla podczas zatłaczania dwutlenku węgla. Rozwinięcie modelu do sorpcji mieszanin gazowych daje pogląd na ogólne zasady zjawiska konkurencyjnej sorpcji. Metan sorbuje się głównie na powierzchni porów oraz w pewnym stopniu w submikroporach o rozmiarach nieco mniejszych niż jego cząsteczka. Natomiast dwutlenek węgla zajmuje zarówno powierzchnię porów, submikropory oraz fazę objętościową węgla. Do uzyskania symulacji izoterm sorpcji mieszaniny gazowej zgodnej z wynikami pomiarów wykorzystano formułę, w której uwzględniono energię sorpcji w podukładach oraz współczynniki geometryczne oddziaływań cząsteczek poszczególnych sorbatów. Okazało się, że uzyskanie prawidłowej izoterm nie było możliwe bez uwzględnienia wpływu kształtu cząsteczki (poprzez współczynnik nieidealności kontaktu cząsteczki z modelowym porem) na proces sorpcji, szczególnie w odniesieniu do dwutlenku węgla. Wybrane wyniki symulacji przedstawiono na rys. 3 i 4.

Na rys. 3 i 4 można zaobserwować, że konkurencyjna sorpcja ma miejsce w zasadzie tylko w podukładach adsorpcyjnym i rozszerzalnościowym. Wyznaczone izoterm sorpcji wykazują spadek ilości zabsorbowanych cząsteczek, w taki sposób, że całkowita sorpcja z mieszaniny jest niższa, niż sorpcja metanu w układzie indywidualnego gazu z węglem. Taka tendencja jest obecna w analizowanych układach sorpcyjnych dla wszystkich badanych próbek węgla. Przy czym dla symulowanych izoterm sorpcji w odniesieniu do badanych próbek węgla z mieszaniny spadek ilości zasorbowanego metanu z mieszaniny w porównaniu z ilością zabsorbowaną dla tego gazu indywidualnie zawierał się w zakresie od 30-50%, przy czym tendencja ma charakter spadkowy względem stopnia uwęglenia próbek. Należy zaznaczyć, że zmiany w podukładach sorpcyjnych są najbardziej spektakularne dla węgla energetycznych. Co ciekawe, efekt zmiany pojemności złoża ze względu na metan przy sorpcji z mieszaniny jest najmniejszy dla węgla koksowych typ 35. Oszacowanie rzeczywistej ilości metanu, którą można odzyskać podczas zatłaczania dwutlenku węgla do złoża węgla wymaga informacji o metanowości poszczególnych złóż, co będzie przedmiotem dalszych badań.



Rys. 3. Dystrybucja izoterm sorpcji wielorakiej dla różnych zakresów submikroporów; próbka 32 w odniesieniu do indywidualnych gazów: R – promień submikroporów odniesiony do rozmiaru cząsteczki sorbatu, p/p_0 – ciśnienie względne, a – sorpcja [mmol/g]

Fig. 3. Distribution of sorption isotherms for different range of submicropores size; sample 32 for individual gases: R – pore radius relative to sorbate molecule size, p/p_0 – relative pressure, a – sorption [mmol/g]



Rys. 4. Dystrybucja izoterm sorpcji wielorakiej dla różnych zakresów submikroporów; próbka 32 w odniesieniu do mieszaniny gazów: R – promień submikroporów odniesiony do rozmiaru cząsteczki sorbatu, p/p_0 – ciśnienie względne, a – sorpcja [mmol/g]

Fig. 4. Distribution of sorption isotherms for different range of submicropores size; sample 32 for mixture of gases: R – pore radius relative to sorbate molecule size, p/p_0 – relative pressure, a – sorption [mmol/g]

4. Podsumowanie

Modelowanie sorpcji z wykorzystaniem wyników badań sorpcji *ex situ* daje możliwość oszacowania gazopojemności złóż węgla. W wyniku obliczeń zgrubnie oszacowano pojemność sekwestracyjną złóż węgla w Polsce ze względu na dwutlenek węgla na poziomie od 30 do 200 milionów Mg. Nie stanowi to imponującej liczby, gdyż pokrywa to 10 – 30 lat składowania dwutlenku węgla wytworzonego w przeciętnej elektrociepłowni o mocy rzędu 300MW. Należy jednak uwzględnić fakt, iż rozważano zatłaczanie gazu przy ciśnieniu 3,4 MPa, co oznacza głębokość górotworu powyżej 200 m, przy większych głębokościach pojemności sorpcyjne ulegną zapewne zwiększeniu z powodu wyższego ciśnienia. Wykazano konkurencyjną sorpcję dwutlenku węgla i metanu. Wstępne wyniki symulacji pozwalałyby oszacować możliwą produkcję metanu podczas zatłaczania tej ilości dwutlenku węgla, gdyż można obliczyć zmianę ilości zasorbowanego metanu w mieszaninie gazowej metan – dwutlenek węgla w

odniesieniu do ilości zabsorbowanej metanu jako pojedynczego gazu w układzie sorpcyjnym. Jednak takie rozważania wymagają dodatkowych danych.

Praca wykonana w ramach Badań Statutowych Wydziału Energetyki i Paliw AGH, nr. 11.11.210.213

Literatura

- BARAN P., JODŁOWSKI G.S., WÓJCIK M., ZARĘBSKA K. 2014a - Deponowanie gazów kopalnianych CO_2, CH_4 oraz ich mieszaniny w węglu kamiennym. *Górnictwe Zagrożenia Naturalne 2014*, XXI Międzynarodowa konferencja naukowo-techniczna: zagrożenia naturalne a bezpieczne i efektywne kopalnie, Targanice k.Żywca.
- BARAN P., ROGOZIŃSKAJ., ZARĘBSKA K., PORADA S. 2014b - Analiza układu węgiel kamienny-gaz pod kątem intensyfikacji wydobywania metanu z użyciem ditlenku węgla. „Przemysł Chemiczny” 93 nr 12, s. 2008–2012.

- BARAN P., ZARĘBSKA K., KRZYSTOLIK P., HADRO J., NUNNA A. 2014c - CO₂-ECBM and CO₂ sequestration in Polish coal seam – experimental study. *Journal of Sustainable Mining* 13 no. 2, s. 22–29.
- CEGLARSKA-STEFAŃSKA G. 1990 - Współzależność procesów sorpcyjnych i dylatometrycznych zachodzących w układach: węgle kamienne - para wodna, dwutlenek węgla, metan. *Zeszyty Naukowe AGH, Chemia*, z. 16, Kraków.
- CORUM M.D., JONES K.B., WARWICK P.D. 2013 - CO₂ Sequestration Potential of Unmineable Coal – State of Knowledge. *Energy Procedia* 37, 5134 – 5140.
- DUDA J.T.; MILEWSKA-DUDA J., KWIATKOWSKI M., ZIÓLKOWSKA M. 2013 - A geometrical model of random porous structures to adsorption calculations. *Adsorption* 19 (2), 545-555.
- GENTZIS T. 2006 - Economic coalbed methane production in the Canadian Foothills: Solving the puzzle. *International Journal of Coal Geology*, 65 (1-2): 79-92.
- HALJASMAA I.V. i inni. 2011 - North Dakota lignite and Pittsburgh bituminous coal: a comparative analysis in application to CO₂ sequestration. *Int. J. of Oil Gas and Coal Technology* 4 (3), 264-281.
- JODŁOWSKI G.S. 2000 - Modelowanie struktury węgla kamiennego. „*Karbo*”, R. 45, nr 10, s. 319–324.
- JODŁOWSKI G.S., BARAN P., WOJCIK M., NODZENSKI A., PORADA ST., MILEWSKA-DUDA J. 2007 - Sorption of methane and carbon dioxide mixtures in Polish hard coals considered in terms of adsorption-absorption model. *Applied Surface Science* 253, 5732–5735.
- JODŁOWSKI G., WÓJCIK M. 2013 - Comparative analysis of sorption of small molecule hydrocarbons and polar substances in polish hard coals. *Adsorption*, 19 (2), 813-819.
- JODŁOWSKI G.S., WÓJCIK M. 2014 - Identyfikacja struktury węgla kamiennego z wykorzystaniem sorpcji wielu sorbatów. „*Przemysł Chemiczny*”, 93 (12), 1000-1003.
- JODŁOWSKI G.S., DAVIDOVÁ M. 2015 - Environmental impact and mitigation of carbon dioxide. *Technical University of Košice*.
- JODŁOWSKI G.S., WÓJCIK M., ORZECHOWSKA-ZIEBA A. 2016 - Identification of hard coal surface structure using polar and apolar small molecule substances. *Adsorption* 22 (4), 847-854.
- KRZEMIEŃ A., SKIBA J., KOTERAS A., DUDA A. 2015 - Technologia produkcji metanu z pokładów węgla poprzez zatłaczanie CO₂ – przegląd doświadczeń uzyskanych w trakcie realizacji projektu CARBOLAB. „*Przeгляд Górniczy*” nr 1, 37-45.
- MAJEWSKA Z., MAJEWSKI ST., ZIĘTEK J. 2014 - Zastosowanie zjawiska emisji akustycznej do badania układu węgiel kamienny-gazy kopalniane w aspekcie sekwestracji CO₂ w pokładach węgla. „*Przeгляд Górniczy*” nr 7, 1-11.
- MILEWSKA-DUDA J., DUDA J.T., JODŁOWSKI G., KWIATKOWSKI M. 2000 - A Model for Multilayer Adsorption of Small Molecules in Microporous Materials. *Langmuir* 16 (18), 7294-7303.
- MOKRZYCKI E., ULIASZ-BOCHENŃCZYK A. 2014 - Mineralna karbo-
natacja przy zastosowaniu surowców naturalnych – metodą redukcji CO₂? „*Gospodarka Surowcami Mineralnymi*”, 30, 3, 99-110.
- MOORE T.A. 2012 - Coalbed methane: A review. *International Journal of Coal Geology* 101, 36–81.
- NODZENSKI A. 1996 - A method for the measurement of carbon dioxide desorption from coal in the elevated pressure range. *Ads.Sci.&technol.*, 13, 2, 71-84.
- NODZENSKI A. 1998 - Sorption and desorption of gases (CH₄, CO₂) on hard coal and active carbon at elevated pressures. *Fuel*, 77 (11), 1243-1246.
- PASZCZA H. 2012 - Ocena stanu zasobów węgla kamiennego w Polsce z uwzględnieniem parametrów jakościowych i warunków zalegania w aspekcie zapewnienia bezpieczeństwa energetycznego kraju. *Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk* 83, 147-162.
- PERERA M.S.A., RANJITH P.G., RANATHUNGA A.S., KOAY A.Y.J., ZHAO J., CHOI S.K. 2015 - Optimization of enhanced coal-bed methane recovery using numerical simulation. *J. Geophys. Eng.* 12, 90–107.
- RODRIGUES C.F., LAIGINHAS C., FERNANDES M., LEMOS DE SOUSA M.J., DINIS M.A.P. 2014 - The coal cleat system: A new approach to its study. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering* 6 (3), 208–218.
- ŚWINDER H., ULIASZ-BOCHENŃCZYK A. 2010 - Kinetyczny model sekwestracji dwutlenku węgla w wodnych roztworach wybranych odpadów przemysłowych. *Prace naukowe GIG, „Górnictwo i Środowisko”* 4, 75-85.
- SZTEKLER K., WÓJCIK T.M. 2014 - Potencjalne możliwości zastosowania powietrza o niskiej koncentracji metanu na potrzeby układów energetycznych. *Paliwa i energia XXI wieku*, red. G.S. Jodłowski, Wydawnictwo Naukowe „Akapit”, Kraków, s. 93–101.
- SZTEKLER K., WÓJCIK T.M. 2015 - Wykorzystanie metanu z powietrza wentylacyjnego z kopalń na cele energetyczne. „*Bezpieczeństwo Pracy i Ochrona Środowiska w Górnictwie*” nr 6, s. 15–21.
- TARKOWSKI R., ULIASZ-MISIAK B. 2003 - Podziemne magazynowanie dwutlenku węgla. „*Przeгляд Geologiczny*” 51, 5, 402-409.
- ULIASZ-BOCHENŃCZYK A., MOKRZYCKI E. 2013 - Mineralna sekwestracja CO₂ przy zastosowaniu odpadów energetycznych – próba oszacowania potencjału w Polsce. „*Gospodarka Surowcami Mineralnymi*”, 29, 3, s. 179-189.
- ZARĘBSKA K., BARAN P., DUDZIŃSKA A., CYGANKIEWICZ J. 2010 - Analiza sorpcji metanu i dwutlenku węgla na węglach kamiennych w aspekcie zatłaczania CO₂. „*Wiadomości Górnicze*”, 61, nr 9, 502–505.
- ZHANG B.B., SONG X.C. 2012 - Geological Storage of CO₂ to Enhance Coalbed Methane Production, *Advanced Materials Research* 524-527, 1173-1177.

Artykuł wpłynął do redakcji – grudzień 2016
Artykuł akceptowano do druku 15.01.2017