

SEKWESTRACJA DWUTLENKU WĘGLA W POKŁADACH WĘGLA KAMIENNEGO – ANALIZA BADAŃ SORPCYJNYCH

POLISH COALS CO₂ SEQUESTRATION – THE SORPTIC INVESTIGATION ANALYSIS

KATARZYNA ZARĘBSKA¹, PAWEŁ BARAN¹

Abstrakt. Badania eksperymentalne sorpcji dwutlenku węgla przeprowadzono ze względu na aktualną problematykę sekwestracji tego gazu, między innymi w naturalnych rezerwarach paliw kopalnych. Wykorzystano metodę objętościową w zakresie ciśnienia do 3 MPa, w temperaturze 298K, na próbkach o frakcji ziarnowej. Z analizy uzyskanych izoterm sorpcji wynika, że największą chłonnością sorpcyjną charakteryzuje się węgiel pochodzący z kopalni Pniówek. Podstawowym celem pracy było określenie wpływu rodzaju węgla (zawartość % C, refleksyjność, porowatość oraz grupa macerałów) na wielkość chłonności sorpcyjnej względem CO₂ dla próbek pochodzących z polskich kopalni węgla kamiennego. Uzyskane wyniki miały w założeniu posłużyć do stworzenia prostego modelu oddziaływań w układzie węgiel kamienny–gaz, który można by wziąć pod uwagę podczas oceny przydatności złoża do zatłoczenia w nim CO₂.

Słowa kluczowe: sekwestracja CO₂, sorpcja, węgiel kamienny.

Abstract. The experimental investigation of carbon dioxide sorption has been undertaken because of the gas sequestration (especially in fossil fuels) problematic. It was done on grained fraction samples with use of volumetric method under pressure up to 3 MPa and temperature 298 K. Isotherm analysis revealed Pniówek Mine coal sorption capacity as the highest. The main aim of the investigation was to show an influence of a coal (containance of % C, reflectance, porosity) and maceral groups in CO₂ sorptic capacity for Polish mine-samples. Results have been seen to use as simple model for qualification coal bead in context of CO₂ injection.

Key words: CO₂ sequestration, sorption, coal.

Węgiel kamienny to materiał o rozbudowanej strukturze wewnętrznej i dużej porowatości. W jego licznych zagłębieniach, uskokach, szczelinach i porach mogą gromadzić się gazy bądź mieszaniny gazów (metan, dwutlenek węgla, azot, wodór, etan, etylen i in.), których występowanie i zawartość w poszczególnych pokładach zależy od warunków geologicznych i złożowych. Ilość zaabsorbowanego gazu zależy głównie od rodzaju węgla i warunków ciśnieniowo-temperaturowych, a stężenie gazu rośnie wraz ze wzrostem głębokości pokładu (Goodman i in., 2006).

Duża chłonność sorpcyjna węgla pozwoliła zakwalifikować jego nieeksploatowane i wyeksploatowane pokłady jako potencjalne zbiorniki, w których w przyszłości będzie można składować dwutlenek węgla. Badania chłonności sorpcyj-

nej CO₂ prowadzone z zastosowaniem węgla kamiennego o różnym stopniu metamorfizmu, prowadzone dotychczas głównie w celu poznania charakterystyki jego mikroporowatości, okazały się przydatne przy określaniu potencjału magazynowania CO₂. Pokłady węgla kamiennego, ze względu na genezę, są naturalnymi zbiornikami gazów kopalnianych, dla których opracowano pełną dokumentację konieczną przy projektowaniu wyżej wymienionych prac.

Zapobieganie przedostawaniu się nadmiernych ilości dwutlenku węgla do atmosfery poprzez składowanie w pokładach węgla kamiennego wydaje się w warunkach polskich optymalnym rozwiązaniem. Długoletnia tradycja wydobywania węgla kamiennego, wykształcona kadra specjalistów, wiele przeprowadzonych badań struktury węgla,

¹ Wydział Energetyki i Paliw, Akademia Górniczo-Hutnicza, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Tabela 1

Analiza techniczna badanego węgla kamiennego
The elemental analysis of coals studied

Kopalnia węgla	Głębokość pokładu [m]	C ^{daf} [%]	H ^{daf} [%]	A [%]	V ^{daf} [%]	d _{He} [g/cm ³]	f _v [%]
Pniówek	360	84,24	27,12	3,01	27,12	1,26	3,24
Chwałowice	404	79,29	35,62	2,65	35,62	1,27	7,45
Zofiówka	404	78,62	27,93	8,92	27,93	1,10	3,48

Zawartości: V – części lotnych, C – węgla, H – wodoru, A – popiołu; daf – stan suchy i bezpopiołowy; d_{He} – gęstość helowa, f_v – refleksyjność
Contents: V – volatile matter, C – carbon, H – hydrogen content, A – ash; daf – dry and ashless state; d_{He} – helium coal density; f_v – reflectivity

składu petrograficznego i chłonności sorpcyjnej, możliwość lepszego odzysku występującego wraz z pokładami węgla metanu stanowią poważne argumenty, pozwalające rozpatrywać złoża węgla kamiennego jako rezerwuary do zatłaczania dwutlenku węgla. Z drugiej strony, wciąż brak szeroko zakrojonych projektów, które umożliwiłyby jednoznaczne zakwalifikowanie konkretnych miejsc na zbiorniki. Obecnie trudno ocenić długoterminowe konsekwencje podziemnego składowania CO₂, a także pojemność magazynową polskich pokładów węgla kamiennego. Również słabo rozpoznane są procesy związane z zachowaniem się struktury węglowej po zatłoczeniu CO₂.

Pomimo tych trudności, składowanie CO₂ w pokładach węgla kamiennego jest interesującym i aprobowanym przez Unię Europejską kierunkiem unieszkodliwiania tego gazu. Współpraca specjalistów z zakresu bezpiecznego przeprowadzania prac nad i pod powierzchnią ziemi wraz ze specjalistami w dziedzinie zachowania się matrycy węglowej pod wpływem gazów kopalnianych pozwoliłaby na osiągnięcie efektu synergii i znalezienie skutecznych rozwiązań praktycznego zastosowania projektu magazynowania CO₂ (m.in. projekt Recopol). Zarówno mała miąższość pokładów, jak i niejednorodność morfologiczna węgla stanowią jednak poważny problem przy wyborze konkretnego złoża do zatłoczenia dwutlenku węgla. Dla węgla kamiennych wciąż nie opracowano modelu (będącego pochodną ich właściwości fizykochemicznych), którym można by posługiwać się przy wstępnej ocenie konkretnego rezerwuaru. Nadal otwarte pozostają pytania dotyczące składowania CO₂ w pokładach węgla, takie jak: Jaka kombinacja parametrów analizy elementarnej i technicznej węgla pozwoliłaby na jednoznaczne zakwalifikowanie zbiornika do deponowania w nim CO₂? Czy skład petrograficzny węgla może być czynnikiem decydującym przy takim wyborze? Na ile badania układu węgiel kamienny–dwutlenek węgla są istotne w aspekcie sekwestracji? Analiza badań prowadzonych przez specjalistów w dziedzinie sekwestracji CO₂ w kraju i poza jego granicami pozwala zrozumieć złożoność tej problematyki i sformułować merytoryczne wnioski.

Badania sorpcyjne prowadzono metodą objętościową, w zakresie ciśnień do 3MPa, w temperaturze 298K. Proces

sorpcji jest związany z dyfuzją i ma charakter złożony. Penoszenie sorbujących substancji zależy zarówno od rodzaju sorbatu, jak i sorbentu, porowatości sorbentu oraz warunków w których przebiega proces. Próbkę węgla kamiennego pobierano zgodnie z normą PN-90/G-04502, a następnie rozdrobiano do wielkości ziarna 0,5–0,7 mm w celu uśrednienia ich właściwości fizykochemicznych. W tabelach 1 i 2 przedstawiono analizę chemiczną i petrograficzną próbek węgla kamiennego.

Z doniesień literaturowych (Whiete i in., 2005; Stuart i in., 2008) oraz dotychczasowych prac własnych (Zarębska, Ceglarska-Stefańska, 2008) wynika, że dwutlenek węgla jest gazem najlepiej penetrującym strukturę kapilarną węgla; za jego pomocą można otrzymać najbardziej dokładne informacje o całkowitej powierzchni porowatej węgla kamiennych, a jednocześnie o potencjale składowania CO₂.

Złożoność problematyki oddziaływań układu węgiel kamienny–molekuły gazu nakazuje rozpatrywać bryłę węglową dwojako: jako ciało przejawiające cechy sztywnego adsorbentu oraz jako ciało sprężyste (zjawisko pęcznienia). Ze względu na istotną rolę procesów dyfuzyjnych, składowanie cząsteczek CO₂ w materiale węglowym ma charakter powierzchniowo-objętościowy. Ilość gazu zdeponowanego we wnętrzu porowatej struktury stanowi sumę gazu zaadsorbowanego w porach o średnicach porównywalnych z wymiarami cząstek sorbatu oraz gazu wolnego zawartego w porach o większych wymiarach. Pewna część nagromadzonego

Tabela 2

Analiza petrograficzna próbek węgla kamiennego
Petrographic analyses of coals studied

Kopalnia węgla	Grupa macerałów [%]			R _o [%]
	witrynit	liptynit (egzynit)	inertynit	
Pniówek	73,0	7,0	20,0	0,92
Chwałowice	60,0	10,0	30,0	0,70
Zofiówka	91,0	1,0	8,0	1,01

dwutlenku węgla w samej matrycy węglowej jest wywołana efektem procesu absorpcji. Tylko taka interpretacja izoterm sorpcji pozwala w pełni opisać zachowanie się dwutlenku węgla podczas jego zatłaczania do bilansowych i pozabilansowych pokładów węgla.

Analiza otrzymanych doświadczalnie izoterm sorpcji napotyka jednak na duże utrudnienia, spowodowane niejednorodną strukturą porowatą sorbentu oraz dodatkowymi mechanizmami przenoszenia substancji małowcząsteczkowej w porach materiału węglowego. Z praktycznego punktu widzenia problem kinetyki sorpcji i dyfuzji gazów w węglu kamiennym wiąże się z takimi zagadnieniami, jak transport gazów przez pokład węglowy oraz lokowanie cząsteczek substancji gazowych bądź parowych na powierzchni i w fazie objęściowej węgla, a więc ze sposobem magazynowania gazów w pokładach. Wykresy izoterm sorpcji przedstawione na figurze 1 zawierają informacje o wielkości sorpcji dwutlenku węgla na badanych próbkach węgla. Na podstawie ich analizy można zauważyć, że największą chłonnością sorpcyjną wśród tej grupy węgla charakteryzuje się węgiel pochodzący z kopalni Pniówek. W jego przypadku, w momencie ustalenia się równowagi sorpcyjnej 1 g może zasorbować około 33 cm³ dwutlenku węgla. Najmniej badanego gazu pochłonęły próbki węgla pochodzącego z kopalni Chwałowice. W ich przypadku ilość pochłanianego gazu była blisko dwukrotnie mniejsza od ilości, którą był w stanie zasorbować węgiel z kopalni Pniówek. Biorąc pod uwagę wyłącznie ten parametr przy ocenie przydatności złoża do procesu sekwestracji, pokłady węgla z tej kopalni są najbardziej podatne do procesu podziemnego zatłaczania dwutlenku węgla. Karacan, w licznych badaniach (Karacan, Mitchell, 2003), sformułował związek pomiędzy ilością sorbowanego CO₂ a porowatością. W swoich rozważaniach dowiódł, że mikrolitotypy bogate w macerały inertynitu wykazują znacznie większą porowatość niż mikrolitotypy bogate w macerały wityrnytu i liptyrnytu. Zjawisko to jest najprawdopodobniej związane z występowaniem mezoporów w inertynicie, a mniejsza chłonność sorpcyjna macerałów grupy wityrnytu jest spowodowana obecnością mikroporów utrudniających transport dwutlenku węgla do ich wnętrza. Dowiódł ponadto, że w węglu kamiennym o większej porowatości, ze względu na lepszą przepuszczalność, adsorpcja/absorpcja CO₂ zachodzi szybciej niż w pozostałych. Pozwala to na sformułowanie przypuszczenia, że węgiel zawierający więcej macerałów z grupy inertynitu może być bardziej przydatny do procesu sekwestracji. W przypadku macerałów grupy wityrnytu zaobserwował znaczne zwiększenie się ich objętości po sorpcji CO₂. Może to zwiększyć prawdopodobieństwo wystąpienia tąpnięć i wstrząsów, a w konsekwencji rozszczelnienia się górotworu i gwałtownej desorpcji CO₂ do atmosfery.

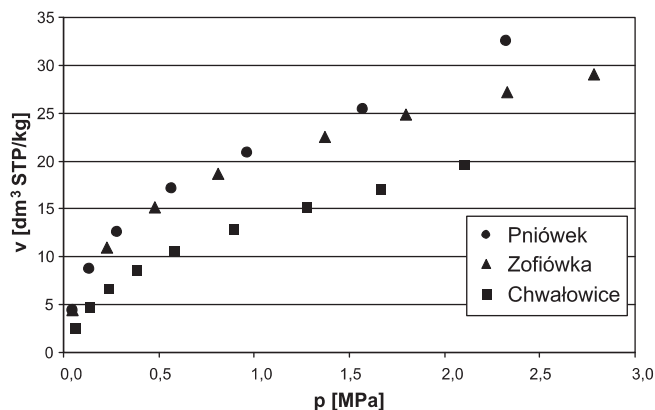


Fig. 1. Izoterm sorpcji nadmiarowej badanych węgla

CO₂ excess sorption isotherms on coals studied

Wyniki badań nie potwierdzają tez sformułowanych przez Karacana. Analiza próbek nie wskazuje kopalni Chwałowice jako najlepszego rezerwuaru CO₂, pomimo że znajduje się w niej węgiel o wyższej zawartości macerałów grupy inertynitu. W świetle analizowanych badań trudno również sugerować się wyłącznie porowatością przy ocenie złoża do procesu zatłaczania CO₂. Niezaprzeczalny jest fakt, że węgiel z kopalni Chwałowice cechuje największa porowatość i jednocześnie najmniejsza pojemność sorpcyjna.

Analiza wyników doświadczalnych na próbkach polskich węgla wskazuje jednoznacznie, że skład macerałowy nie może być traktowany jako jedyny wyznacznik przy ocenie przydatności złoża do składowania CO₂. Stwierdzenie mówiące o tym, że różne mikrolitotypy wykazują różne zdolności sorpcji CO₂ wymaga dalszej merytorycznej analizy. Wydaje się jednak, że pewne cechy węgla, jako materiału o bogatej architekturze i niepoznanej do dziś organicznej strukturze, są charakterystyczne wyłącznie dla regionów jego występowania. Dlatego pewne zależności nie mogą być identycznie sformułowane dla węgla kamiennego pochodzącego z różnych kopalni.

Z porównania przebiegu izoterm wyraźnie widać jak różnice w budowie fizykochemicznej węgla, będące konsekwencją różnic w stopniu jego metamorfizmu, wpływają na zmiany pojemności sorpcyjnej węgla wyznaczone w podobnych warunkach. Zatem uwzględniając uzyskane wyniki, można przypuszczać, że czynniki te mogą stwarzać dodatkowe uwarunkowania do zmian stanu naprężeń w pokładzie węgla, a odkształcenia te mogą stać się z kolei przyczyną zmian ciśnienia gazu i przepuszczalności pokładu.

Pracę sfinansowano z badań własnych AGH nr 10.10.210.52 na Wydziale Energetyki i Paliw.

LITERATURA

- GOODMAN A.L., FAVORS R.N., LARSEN J.W., 2006 — Argonne coal structure rearrangement caused by sorption of CO₂. *Energy and Fuels*, **20**: 2537–2543.
- KARACAN C.O., MITCHELL G.D., 2003 — Behavior and effect of different coal microlithotypes during gas transport for carbon dioxide sequestration into coal seams. *Inter. J. Coal Geol.*, **53**: 201–217.
- PN-90/6-04502. Węgiel kamienny i brunatny. Metody pobierania i przygotowywania próbek do badań laboratoryjnych, 1990.
- STUART D., SAKUROVS R., WEIR S., 2008 — Supercritical gas sorption on moist coals. *Inter. J. Coal Geol.*, **74**: 203–214.
- WHIETE C.M., SMITH D.H., JONES K.L., GOODMAN A.L., JIKICH S.A., LaCOUNT R.B., DuBOSE S.B., OZDEMIR E., MORSI B.I., SCHROEDER K., 2005 — Sequestration of carbon dioxide in coal with enhanced coalbed methane recovery – a review. *Energy and Fuels*, **19**: 659–724.
- ZARĘBSKA K., CEGLARSKA-STEFAŃSKA G., 2008 — The change in effective stress associated with swelling during carbon dioxide sequestration on natural gas recovery. *Inter. J. Coal Geol.*, **74**: 167–174.