

Marcin LUTYŃSKI
Politechnika Śląska, Gliwice

SEKWESTRACJA CO₂ W POZABILANSOWYCH POKŁADACH WĘGLA JAKO SPOSÓB REDUKCJI EMISJI TEGO GAZU DO ATMOSFERY

Streszczenie. Wzrost zapotrzebowania na energię powoduje zwiększenie emisji gazów cieplarnianych do atmosfery. Szczególnie niebezpiecznym gazem jest CO₂, którego emisja znacznie wzrosnie w przeciągu najbliższych 20 lat. Jedną z metod ograniczenia emisji tego gazu do atmosfery jest jego unieszkodliwianie (sekwestracja) m.in. poprzez zatłaczanie do pozabilansowych pokładów węgla. W artykule przedstawiono symulację zatłaczania CO₂ do pokładów węgla z jednoczesnym odzyskiem CH₄.

REDUCTIONS OF CO₂ EMISSIONS BY SEQUESTRATION IN UNMINEABLE COAL SEAMS

Summary. The increase in energy demand causes greater greenhouse gases emissions. The most dangerous greenhouse gas is the carbon dioxide which emission is going to double over the next 20 years. In order to limitate CO₂ emissions the sequestration techniques such as geological storage in unmineable coal seams are being developed. In the article the simulations of CO₂ injections into the coal seams with enhanced coal bed methane (ECBM) recovery has been presented.

1. Wprowadzenie

Postęp cywilizacji oraz związany z nim wzrost produkcji energii skutkują zwiększonym zanieczyszczeniem biosfery. W szczególności emisja gazów cieplarnianych należy do istotnych problemów, które w przyszłości mogą spowodować zmianę klimatu oraz globalne ocieplenie. Ocenia się, że wśród gazów cieplarnianych dwutlenek węgla jest odpowiedzialny za 80% efektu cieplarnianego, natomiast pozostałe gazy odpowiadają jedynie za 20% tego efektu. Prognozy te są tym bardziej zatrważające, że do 2030 roku globalna emisja CO₂

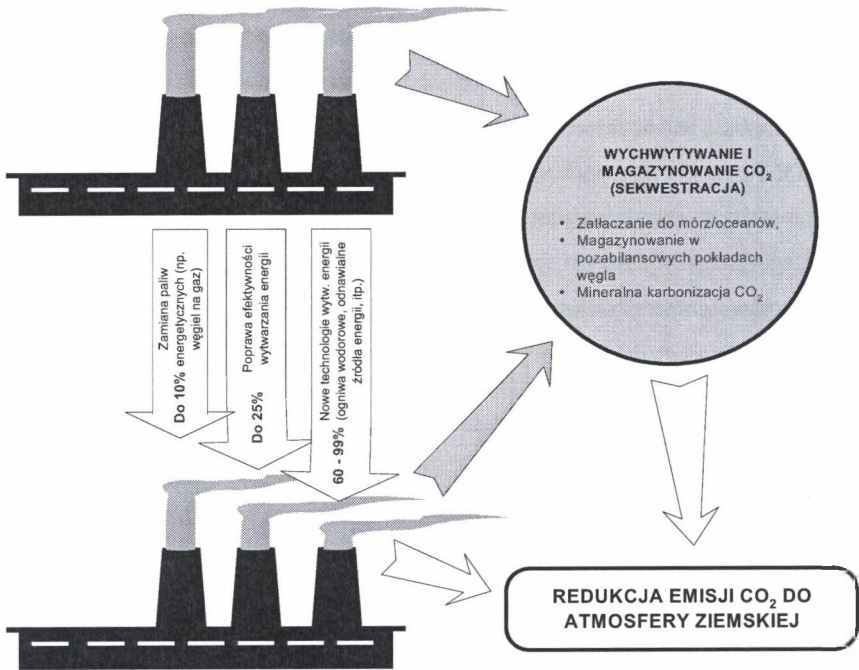
najprawdopodobniej zwiększy się do poziomu około 40 miliardów ton rocznie, co jest ilością ponad dwukrotnie większą w porównaniu z rokiem 1990 [2]. W ciągu najbliższych 20 – 30 lat nie zakłada się znaczącego przełomu w produkcji energii, która w głównej mierze pochodzić będzie z przetwarzania (spalania) paliw kopalnych, będących głównym źródłem emisji CO₂.

Ramowa Konwencja Narodów Zjednoczonych w sprawie zmian klimatu zakłada stopniową redukcję emisji gazów cieplarnianych przez państwa, które podpisały Protokół w Kioto w 1997 r. Unia Europejska przystąpiła do Protokołu i w latach 2008 – 2012 zobowiązała się ograniczyć emisję CO₂ średnio o 8%. Polska zobowiązała się do ograniczenia emisji w latach 2008 – 2012 o 6% względem roku bazowego 1988 (emisja 477 594 Mt).

Dodatkowym czynnikiem mającym ułatwić wdrożenie nowych technologii ograniczających emisje będzie wprowadzony od 1 stycznia 2005 roku limit emisji i handel emisjami SO₂ i CO₂ wewnątrz Unii Europejskiej (w USA podobny system funkcjonuje od końca lat 70.). Pierwszy etap, obejmujący lata 2005 – 2007, będzie okresem próbnym, w którym limity emisji dla uczestników handlu będą przyznawane bezpłatnie przez poszczególne państwa na podstawie emisji historycznych (tzw. metoda grandfatheringu). Drugi etap wprowadzenia handlu emisjami będzie obejmował lata 2008 – 2012 (czyli będzie pokrywał się z pierwszym okresem zobowiązań Protokołu z Kioto), w którym metoda alokacji pozwoleń będzie jednolita w całej Wspólnocie Europejskiej. Dyrektywa nakłada obligatoryjny udział w systemie następujących sektorów:

- produkcja energii elektrycznej i ciepła (>20 MW) z wyjątkiem spalania odpadów,
- rafinerie,
- przemysł metalurgiczny: hutnictwo aluminium, hutnictwo stali i żelaza, koksownie,
- przemysł mineralny (cementowy, szklarski, ceramiczny),
- produkcja papieru.

W przypadku przekroczenia limitów emisji Dyrektywa zakłada kary wynoszące w pierwszym okresie 50 Euro/ 1 Mg CO₂ oraz w drugim okresie 100 Euro/ 1 Mg CO₂. Zakłada się, że 1 Mg CO₂ na wolnym rynku emisji będzie kosztować od 5 do 25 Euro. Największym źródłem emisji CO₂ jest przemysł energetyczny (67%), następnie hutnictwo żelaza i stali (12,6%), przemysł cementowy (9,9%) oraz przemysł rafineryjny (4,5%) [9]. Z tego też powodu trwają prace nad nowymi technologiami, które umożliwiają redukcję emisji lub unieszkodliwianie (sekwestrację) CO₂ (rys. 1).



Rys. 1. Sposoby redukcji emisji i unieszkodliwiania CO₂ w procesach wytwarzania energii
 Fig. 1. Technologies reducing CO₂ emissions and sequestration in energy production

2. Koncepcje sekwestracji CO₂

W ostatnich latach coraz częściej rozważa się ograniczenie emisji CO₂ poprzez zmagazynowanie lub też trwale związanie tego związku, tak aby nie przedostawał się do atmosfery ziemskiej. Unieszkodliwianie (sekwestracja) CO₂ może odbywać się na kilka sposobów, w każdym jednakże przypadku proces ten można podzielić na trzy podstawowe etapy: **wydzielenie CO₂ z gazów spalinowych, transport** oraz **składowanie**. Obecnie najbardziej kosztowną operacją w całym procesie (ok. 60 – 70% kosztów całkowitych procesu: 15 – 40\$/tCO₂) jest wydzielenie CO₂ ze strumienia gazów spalinowych. Istnieje kilka sposobów separacji, m.in. adsorpcja fizyczna na węglu aktywnym, absorpcja chemiczna i fizyczna, procesy kriogeniczne oraz membrany separujące gaz.

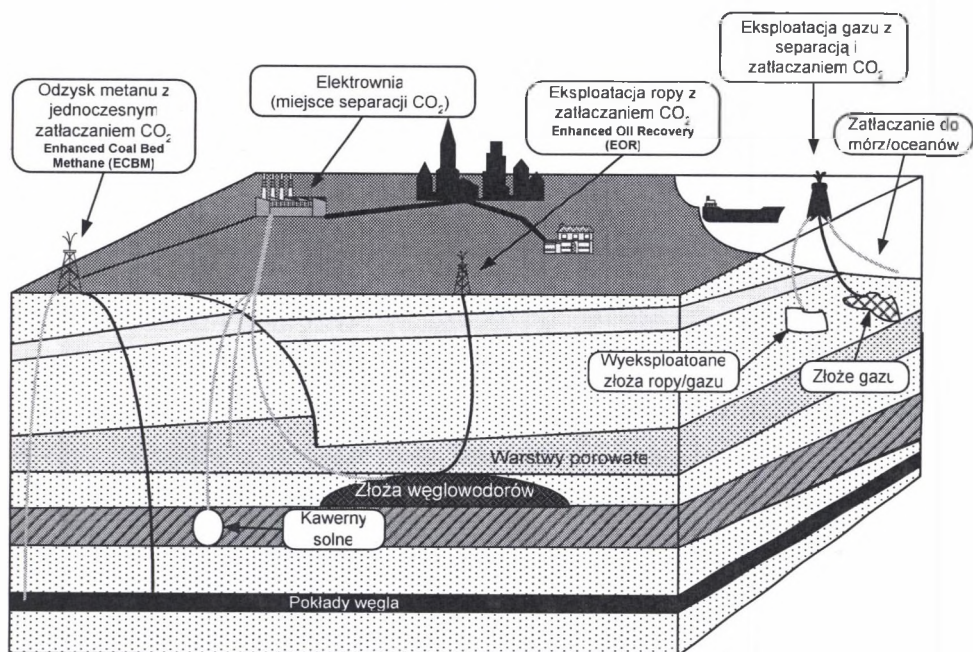
Kolejnym etapem procesu jest transport do miejsca składowania, który najczęściej odbywa się rurociągami w fazie ciekłej CO₂. Najdłuższy dotychczas uruchomiony rurociąg to

McElmo Dome w USA, gdzie transport odbywa się na odległość 800 km [11]. Szacuje się, że koszt przetransportowania 1 t CO₂ na odległość 100 km wynosi 1-3 \$.

Ostateczną fazą jest trwałe zdeponowanie CO₂. Istnieje wiele koncepcji magazynowania CO₂ (rys. 2). Rozważa się m. in. zatłaczanie CO₂ do mórz i oceanów, które uważa się za doskonałe magazyny tego związku (na dużych głębokościach istnieją olbrzymie naturalne magazyny tego gazu) [4]. Innym sposobem jest karbonizacja [7], czyli trwałe związanie do postaci węglanów z minerałami (np. glinokrzemianami magnezu) według ogólnej reakcji (1):



Duże nadzieje wiąże się również z zatłaczaniem CO₂ do pozabilansowych złóż węgla z jednoczesnym odzyskiem metanu (tzw. ECBM, czyli enhanced coal bed methane). Dwutlenek węgla „wypycha” cząsteczki metanu umożliwiając jednoczesny odzysk tego gazu. Obecnie w kilku wysoko rozwiniętych krajach (USA, Kanada, Japonia, Norwegia) prowadzonych jest wiele projektów badawczych, które mają na celu opracowanie i poznanie najefektywniejszych sposobów zmagazynowania CO₂ (m. in. Coal-Seq, WEYBURN, CO2STORE, RECOPOL i inne). Eksperyment polowy zatłaczania CO₂ do pokładów węgla prowadzony jest również w Polsce (Kaniów), gdzie do zatłaczania i odzysku metanu wykorzystano otwory wiertnicze Kopalni „Silesia”.



Rys. 2. Koncepcje sekwestracji CO₂
Fig. 2. Concepts of CO₂ sequestration

Na 74 złożach ropy naftowej stosuje się zatłaczanie CO₂ w celu intensyfikacji wydobycia tego surowca (EOR, czyli Enhanced Oil Recovery). Kolejnym przykładem sekwestracji może być również zatłaczanie CO₂ do warstw wodonośnych z powodzeniem prowadzone na złożu Sleipner w północnej Norwegii, które pozwala na zmagazynowanie ponad 1 Mt CO₂ rocznie na głębokości 1000 m w utworach piaszczystych zawierających solankę (formacja Utsira) [4,11].

Według International Energy Agency koszt zatłaczania CO₂ pod ziemię wynosi 1 – 2 \$/tCO₂. Zestawienie zalet i wad poszczególnych metod podziemnego składowania CO₂ przedstawiono w tabl. 1 [2].

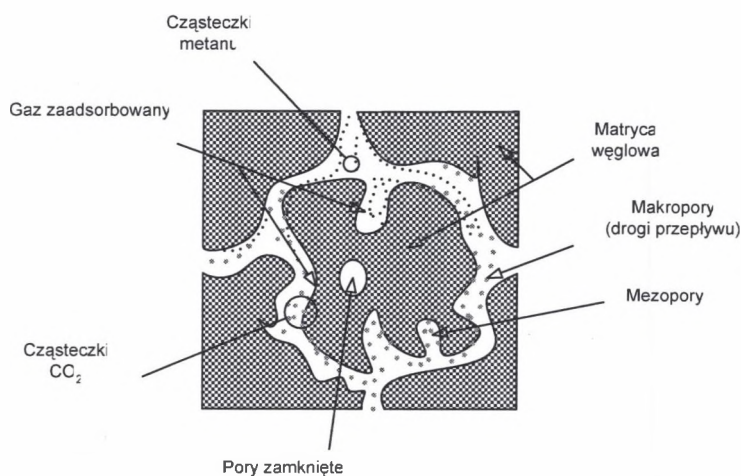
Tablica 1

| Zalety i wady metod podziemnego składowania CO ₂ | | |
|---|--|--|
| Miejsce składowania | ZALETY | WADY |
| Pozabilansowe pokłady węgla | <ul style="list-style-type: none"> • Stosunkowo duża pojemność • Możliwość odzysku metanu • Możliwość skorzystania z istniejących otworów wiertniczych | <ul style="list-style-type: none"> • Trudne do określenia konsekwencje w długim okresie czasu składowania • Niedostateczna baza danych (modeli zatłaczania) • Trudności w określeniu dokładnej pojemności |
| Wyeksploatowane złoża ropy/gazu | <ul style="list-style-type: none"> • Możliwa intensyfikacja wydobycia ropy/gazu • Znane warunki geologiczne (dobre uszczelnienie), • Znana (łatwa do oszacowania) pojemność | <ul style="list-style-type: none"> • Ograniczona pojemność • Często duże odległości od miejsca wytwarzania CO₂ i utrudniony dostęp (np. pod dnem morskim) |
| Karbonizacja | <ul style="list-style-type: none"> • Duży potencjał magazynowania • CO₂ trwale związany • Możliwość jednoczesnego wiązania innych odpadów (np. popioły lotne) | <ul style="list-style-type: none"> • Wysokie koszty • Długotrwały proces • Duże ilości materiału wiążącego (wysokie koszty transportu) |
| Kawerny solne | <ul style="list-style-type: none"> • Wysoka szczelność • Niski koszt inwestycji • Znana pojemność | <ul style="list-style-type: none"> • Mała pojemność |

3. Charakterystyka procesu zatłaczania CO₂ do pokładów węgla

Główną zaletą węgla kamiennego jako naturalnego rezerwuaru CO₂ jest jego duża powierzchnia właściwa, która pozwala zmagazynować znacznie większą ilość tego gazu niż konwencjonalne rezerwuary gazu. Pokłady węgla charakteryzują się podwójnym systemem

porowatości: pierwotnym, zwanym również matrycą węglową (mikropory i mezopory), oraz wtórnym (makropory oraz sieć połączonych ze sobą szczelin i spękań). W systemie porowatości pierwotnej (matrycy węglowej) magazynowana jest znacząca większość gazu, natomiast system porowatości wtórnej pozwala na transport masy gazu (rys. 3). Proces przepływu gazu opisuje prawo Darcy'ego. System porowatości pierwotnej jest „źródłem masy” dla systemu wtórnego i gaz występuje tam w formie zasorbowanej w matrycy, zmiana ciśnienia powoduje jego dyfuzyjny wypływ zgodnie z prawem Ficka.



Rys. 3. Mechanizm przepływu i sorpcji gazu w węglu
Fig. 3. Gas sorption and flow mechanism in coal

Mechanizm desorpcji metanu z jednoczesnym zatłaczaniem CO_2 rozpoczyna się w momencie otwarcia otworu wiertniczego lub spompowania wody i obniżenia ciśnienia w pokładzie węgla. Następuje wypływ metanu i wody do otworu oraz desorpcja cząsteczek metanu z matrycy węglowej do systemu porowatości wtórnej, gdzie następuje transport w kierunku zmniejszającego się ciśnienia (otwór odbioru). W związku z tym, że CO_2 jest lepiej adsorbowane przez matrycę węglową, powoduje „wypychanie” cząsteczek CH_4 do systemu porowatości wtórnej. Tłoczenie CO_2 drugim otworem wywołuje wzrost ciśnienia w systemie porowatości wtórnej i przepływ masy CH_4 w kierunku otworu odbioru. Kiedy w otworze odbioru pojawia się CO_2 , oznacza to, że proces desorpcji CH_4 i adsorpcji CO_2 jest zakończony [6].

4. Przykład technologii ECBM z zatłaczaniem CO₂ i N₂ do pokładów węgla

Obecnie największym zainteresowaniem wśród wymienionych sposobów sekwestracji CO₂ jest zatłaczanie do pozabilansowych pokładów węgla z jednoczesnym odzyskiem metanu (ECBM). Na świecie realizowanych jest kilka projektów na próbnych instalacjach polowych, gdzie próbuje się stworzyć podstawy technologii zatłaczania CO₂ i jednocześnie odpowiedzieć na pytania:

- Ile metanu można wydobyć przy zatłoczeniu 1 t CO₂ ?
- Czy zatłaczanie CO₂ może być prowadzone na szerszą (przemysłową) skalę ?
- Jakie rodzaje węgla nadają się najlepiej do magazynowania CO₂ ?
- Jakie kryteria (geologiczne, techniczne, ekonomiczne, społeczne) należy przyjąć, aby opracować model bezpiecznego podziemnego składowania CO₂ ?

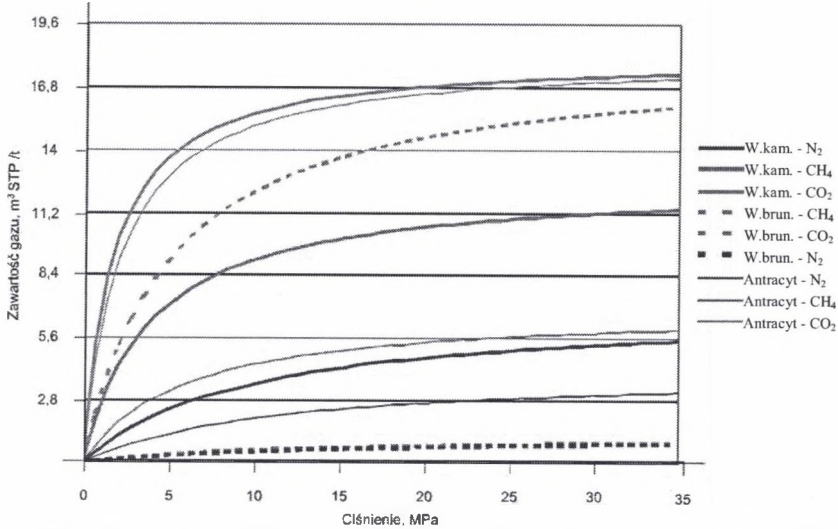
Przykładem polowej instalacji ECBM jest projekt Coal-Seq prowadzony w dwóch miejscach - na granicy stanu Nowy Meksyk i Colorado w Niecce San Juan (USA). W jednostce Allison prowadzone jest zatłaczanie CO₂, natomiast w jednostce Tiffany tłoczy się N₂, który jest głównym składnikiem gazów spalinowych. Ma to na celu sprawdzenie, czy do pokładów węgla możliwe jest zatłoczenie całości strumienia gazów spalinowych. Ponadto N₂ również wypycha metan, a więc możliwy jest jednoczesny odzysk tego gazu.

Wyniki uzyskane podczas eksperymentu opracowano w programie komputerowym Coal-Seq v2.0, który pozwala symulować długotrwałe zatłaczanie CO₂ z jednoczesnym odzyskiem metanu. Model oparty jest na trójwymiarowym symulatorze COMET3, który zakłada system podwójnej porowatości Warrena & Roota. Desorpcja metanu i sorpcja CO₂ opisywane są przez izotermę Langmuira. Szerszy opis modelu COMET3 podany jest w literaturze [10].

Ważniejsze stałe i założenia modelu:

- Wszystkie symulacje w programie zakładają prowadzenie zatłaczania przez 15 lat.
- Warunki początkowe: stopień nasycenia porów wodą $S = 100\%$; gradient ciśnienia w górotworze 9,72 kPa/m; gradient geotermiczny górotworu: 15,5 °C + 3,6 °C/100 m.
- Pokłady węgla zalegają horyzontalnie i zbudowane są z jednej warstwy węgla.
- Warunki początkowe zakładają 100% nasycenie metanem pokładu węgla. Izotermę sorpcji wyznaczone eksperymentalnie dla poszczególnych rodzajów węgla przedstawiono na rys. 4.
- Gęstość węgla: 1,8 t/m³.

- Symulacja zakłada jednakową przepuszczalność węgla na całej głębokości pokładu, pod uwagę nie bierze się spękań matrycy węgla.
- Ciśnienie przepływowe na dole otworu odbioru (Flowing Bottom Hole Pressure – FBHP): 0,35 MPa.
- Średnica otworów: 20,3 cm (8’’).



Rys. 4. Izotermi sorpcji dla poszczególnych rodzajów węgla zastosowane w modelu [3]
Fig. 4. Sorption isotherms for particular coal rank [3]

W programie użytkownik może wybrać następujące parametry symulacji [3]:

- Przepuszczalność węgla: 1 mD, 10 mD, 100 mD.
- Powierzchnia zatłaczania: 0,16 km²; 0,6 km²; 2,6 km².
- Głębokość zalegania pokładu: 305 m; 1524 m; 3048 m.
- Typ węgla: antracyt, węgiel kamienny, węgiel brunatny.
- Ilość zatłaczanego gazu na 1 m miąższości pokładu: 283 m³/d; 1416 m³/d; 2831 m³/d.
- Rodzaj zatłaczanego gazu: 100% CO₂; 100% N₂ lub 50% CO₂ / 50% N₂.
- Czas zatłaczania: pierwsze 7,5 roku, drugie 7,5 roku lub ciągle przez 15 lat.

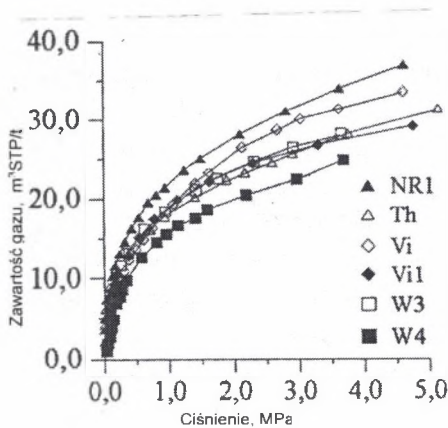
5. Analiza symulacji wielkości wydobycia CH₄ bez i podczas zatłaczania CO₂ i N₂

W celu określenia ilości możliwego do wydobycia metanu a jednocześnie ilości zmagazynowanego CO₂ lub N₂, odnosząc do warunków polskich, przyjęto następujące założenia:

- Przepuszczalność węgla: 10 mD.
- Powierzchnia zatłaczania: 0,6 km².
- Głębokość zalegania pokładu: 1524 m.
- Zatłaczanie do pokładu **węgla kamiennego** o miąższości 3,5 m.
- Ilość zatłaczanego gazu na 1 m miąższości pokładu: 1416 m³/d.
- Porównano wszystkie cztery możliwości: bez zatłaczania, 100% CO₂; 100% N₂ oraz 50% CO₂; 50% N₂.
- Założono ciągłe zatłaczanie i odzysk przez 15 lat.

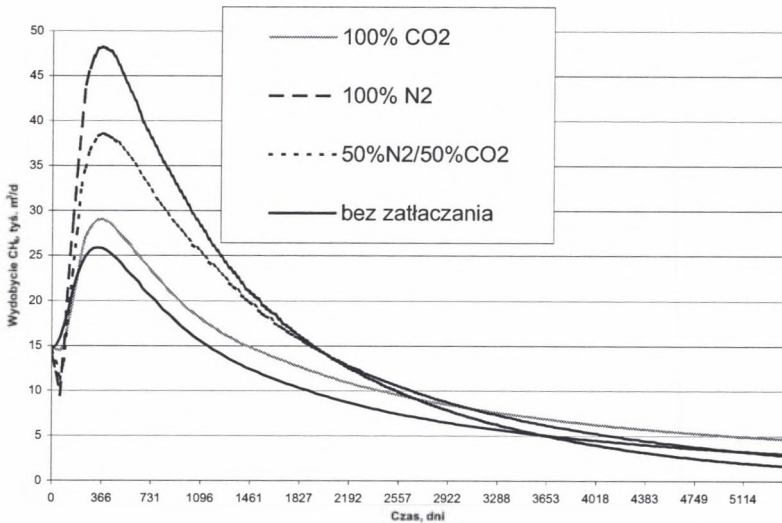
Program i założenia do modelu zostały stworzone dla warunków istniejących w Niecce San Juan i nie odpowiadają bezpośrednio warunkom w polskich zagłębiach węglowych. Jednakże założenia przyjęte w symulacji pośrednio odpowiadają warunkom polskim, np. głębokość zalegania pokładu, która odpowiada największemu stężeniu metanu w GZW [5], miąższość pokładów czy też warunki geotermiczne [1]. Dla polskich warunków należałoby również założyć większą chłonność sorpcyjną węgla (rys. 5), nawet jeśli brać pod uwagę inną temperaturę pomiaru [8].

| Oznaczenie próby | Kopalnia | Głębokość, m |
|------------------|-----------|--------------|
| NR | Nowa Ruda | 828,5 |
| Th | Thorez | 820 |
| Vi | Victoria | 450 |
| Vi1 | Victoria | 440 |
| W2 | Wałbrzych | 470 |
| W4 | Wałbrzych | 720 |

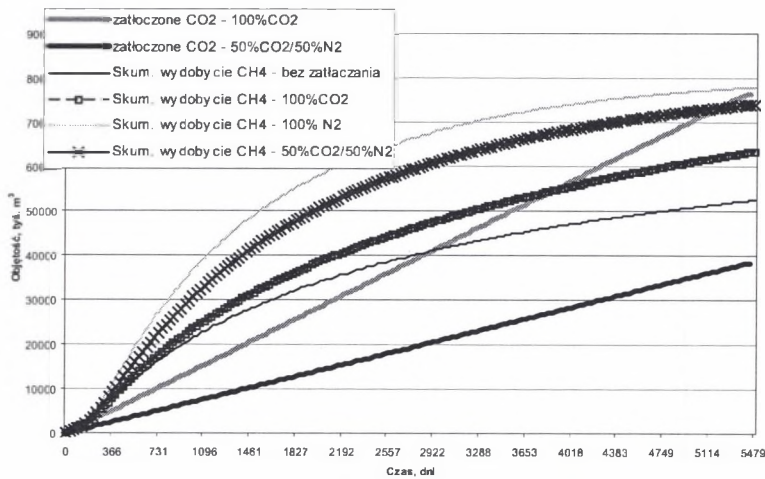


Rys. 5. Izotermy sorpcji CO₂ na wybranych węglach DZW w temperaturze 25,5 °C [8]
Fig. 5. CO₂ sorption isotherms on various coals of the Lower Silesia Basin [8]

Na rysunku 6 przedstawiono symulowany przebieg dobowego wydobywania CH₄ w przeciągu 15 lat dla czterech poszczególnych wariantów wydobywania. Na rysunku 7 przedstawiono skumulowaną objętość wydobytego CH₄ w całym okresie prowadzenia eksploatacji oraz skumulowaną ilość zatłoczonego CO₂ do górotworu. Zarówno ilość wydobytego, jak i zatłoczonego gazu są przeliczone dla warunków standardowych, tj.: temperatury 15,5 °C oraz ciśnienia 7,42 atm (0,75 MPa).



Rys. 6. Symulacja przebiegu dobowego wydobywania metanu w przeciągu 15 lat
 Fig. 6. Simulation of CH₄ daily production during 15 years period



Rys. 7. Skumulowane ilości wydobytego CH₄ i zatłoczonego CO₂
 Fig. 7. Cumulative CH₄ production and CO₂ injection

Na podstawie wykonanych wykresów widać, że zatłaczanie CO₂ i N₂ wydatnie zwiększa odzysk CH₄ w ciągu całego okresu zatłaczania, a w szczególności w początkowej fazie (pierwsze 2 lata). W każdym przypadku odzysk metanu jest największy w okresie pierwszych 2 – 3 lat.

6. Podsumowanie

Według prognozowanego znacznego zwiększenia konsumpcji energii pomimo nikłej szansy na rewolucyjną zmianę źródeł wytwarzania energii (głównie paliwa kopalne) oraz wprowadzanego w przyszłości handlu emisjami CO₂ należy zastanowić się nad sposobami unieszkodliwiania (sekwestracji) CO₂. Jednym ze sposobów jest przedstawiona technologia zatłaczania do pozabilansowych pokładów węgla.

Pomimo tego, że program Coal-Seq został stworzony na podstawie danych uzyskanych w innych warunkach niż panujące w polskich zagłębiach węglowych, uzyskane wyniki można pośrednio odnieść do polskich warunków.

Odzysk metanu jest znacznie większy przy zatłaczaniu N₂, dlatego też w dalszym badaniach należałoby zwrócić uwagę na możliwość bezpośredniego zatłaczania gazów spalinowych do pokładów węgla.

Niezwykle istotna wydaje się też weryfikacja omawianego w artykule modelu zatłaczania i odzysku gazów, ze szczególnym uwzględnieniem identyfikacji jego parametrów dla polskich warunków złożowych.

LITERATURA

1. Buła Z. i inni: Zarys budowy geologicznej i warunki geotermiczne utworów węglonośnych górnego karbonu w Górnos Śląskim Zagłębiu Węglowym. Opracowanie modeli oraz bilansu generowania i akumulacji gazów w serii węglonośnej Górnos Śląskiego Zagłębia Węglowego. Wydawnictwo Centrum PPGSMiE PAN. Kraków 1995.
2. Carbon Sequestration Leadership Forum – the Way Forward for CCS. Ecoal v. 47, Wrzesień 2003 (s. 2-5). World Coal Institute, Londyn.
3. Davis D., Oudinot A., Sultana A., Reeves S.: Coal-Seq V2.0: A Screening Model for ECBM Recovery and CO₂ Sequestration in Coal. Topical Report and Users Manual. Advanced Resources International, Houston 2004.
4. Holloway S., Rochelle C.A., Pearce J.M.: Geological sequestration of carbon dioxide: implications for the coal industry. Minerals, land and the natural environment: the foundations of wealth. 108, January-April 1999.
5. Kotarba M. i inni: Rozkład głębokościowy zawartości metanu i węglowodorów wyższych w utworach węglonośnych górnego karbonu GZW. Opracowanie modeli oraz bilansu generowania i akumulacji gazów w serii węglonośnej Górnos Śląskiego Zagłębia Węglowego. Wydawnictwo Centrum PPGSMiE PAN. Kraków 1995.
6. Law D.H.-S., Van Der Meer L.G.H., Major M.J., Gunter W.D.: Modelling of Carbon Dioxide Sequestration in Coalbeds: A Numerical Challenge. Proceedings of the Fifth

- International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Cairns, Australia, 2000.
7. MINERAL CARBONATION: Sequestering CO₂ the way nature intended. Newsletter: Spring 2002. <http://www.gc3.cqu.edu.au> – Gladstone Centre For Clean Coal.
 8. Nodzeński A.: Wysokociśnieniowa desorpcja ditlenku węgla i metanu z węgla kamiennego Zagłębia Dolnośląskiego. Ucz. Wyd. Naukowo – Dydaktyczne. Kraków 1995.
 9. Przewodnik po handlu emisjami dla przedsiębiorstw. Błachowicz A., i inni. Center for Clean Air Policy 2003.
 10. Sawyer W.K., Paul G.W., Schraufnagel R.A.: Development and application of a 3D coalbed simulator. CIM/SPE International Technical Conference. Calgary 1990.
 11. Tarkowski R., Uliasz-Misiak B.: Podziemne magazynowanie dwutlenku węgla. Przegląd Geologiczny, vol. 51, nr 5 (s.402 – 408), 2003.

Recenzent: Prof. dr hab. inż. Paweł Krzysztołik

Abstract

The increase in energy demand causes greater greenhouse gases emissions. The most dangerous greenhouse gas is carbon dioxide which emission is going to double over the next 20 years. In order to limitate CO₂ emissions the sequestration techniques such as: geological storage in unmineable coal seams, mineral carbonation, storage in saline aquifers or depleted reservoirs are being developed. The most interesting solution according to polish conditions is geological storage in coal seams. The mechanism of CO₂ sorption on coal is presented. The Coal-Seq v. 2.0 simulator enables predict Enhanced Coal Bed Methane Recovery (ECBM) and CO₂ sequestration in coal seams. The data, constants and assumptions are based on the San Juan Basin field experiment. Simulation of CO₂ and N₂ injection with ECBM recovery with similarity to polish condition has been run. It is very important to develop a model for polish coal basins.