

## VÝVOJ APARATUR PRO MĚŘENÍ PROPUSTNOSTI HORNINOVÝCH VZORKŮ A JEJICH INTERAKCE SE SUPERKRITICKÝM CO<sub>2</sub>

Veronika Vrbová<sup>a,b</sup>, Václava Havlová<sup>a</sup>, Petr Brůha<sup>a</sup>, David Dobrev<sup>a</sup>

<sup>a</sup>ÚJV Řež, a.s., Hlavní 130, Řež, 250 68 Husinec

<sup>b</sup>Vysoká škola chemicko – technologická v Praze, Technická 5, Praha 6, 166 28

e-mail: veronika.vrbova@ujv.cz

*Tento příspěvek je zaměřen na vývoj vícekapacitní aparatury pro dynamické a dlouhodobé statické experimenty se superkritickým CO<sub>2</sub>. Dynamická aparatura zajistí sledování průchodu superkritického CO<sub>2</sub> horninovými vzorky. Základním cílem je v první řadě zajištění většího objemu superkritického CO<sub>2</sub>, dlouhodobost experimentu a optimalizace vyhodnocení průtočných experimentů. Naopak statická aparatura umožní studium změn materiálů v důsledku interakce se superkritickým CO<sub>2</sub>. Experimenty s konstrukčními materiály umožní definovat míru koroze kovových materiálů, změny vzorku cementu a hornin. U horninových vzorků a cementu byla sledována především změna minerálního složení, která může v důsledku interakce superkritického CO<sub>2</sub> vést ke zvětšení dostupného objemu pórů nebo k jejich zaplnění.*

*Klíčová slova: dynamické experimenty, statické experimenty, superkritický CO<sub>2</sub>*

Došlo 18. 11. 2014, přijato 9. 12. 2014

### 1. Úvod

V rámci projektu byly vyvinuty dvě experimentální aparatury konstruované na tlak vyšší než 7,5 MPa a teplotu 35 °C. Za těchto podmínek je oxid uhličitý v superkritickém stavu. Při injektování CO<sub>2</sub> do podzemních rezervoárů dochází k rozpouštění CO<sub>2</sub> ve vodě nebo k případným chemickým reakcím, jako je např. rozpouštění nebo srážení, což vede ke změně porozity a propustnosti. Aby byl zjištěn tento vliv CO<sub>2</sub>, byla sestavena aparatura pro dynamické experimenty, které probíhají za tlaku vyšším než 7,5 MPa a teploty 35 °C, čímž je testována propustnost horninových vzorků. Druhé experimentální zařízení slouží pro statické experimenty, při nichž jsou různé druhy vzorků (horniny, cement, vzorky pažnic nebo oceli) testovány za stejných podmínek. Vzorky jsou ponechány ve váženkách v působení superkritického CO<sub>2</sub> po dobu několika měsíců.

### 2. Teoretická část

Hlavním zdrojem emisí oxidu uhličitého jako skleníkového plynu je především spalování fosilních paliv. Jedním z opatření, jak snižovat koncentrace oxidu uhličitého v atmosféře, je jeho záchyt a následné ukládání do geologických struktur. Záchyt oxidu uhličitého může být aplikován na velké zdroje emisí, jako jsou např. elektrárny nebo v průmyslových procesech. Proces ukládání, zvláště do geologických formací, se ukázal jako teoreticky vyhovující a objemově účinný.

Hluboké slané akvifery jsou sedimentární formace, které jsou nasycené solankou a obsahují vysoké koncentrace rozpuštěných solí. Tyto formace mají velké úložné kapacity, které jsou vhodné pro geologické ukládání CO<sub>2</sub>. Migrace CO<sub>2</sub> probíhá díky rozdílné hustotě mezi

injektovaným CO<sub>2</sub> a solankou, která je v těchto geologických formacích obsažena. Riziko úniku zachyceného CO<sub>2</sub> je způsobeno současným rozpuštěním vtláčeného CO<sub>2</sub> v přítomné solance. Rozpuštění oxidu uhličitého je zároveň nejdůležitější mechanismus, který během injektáže oxidu uhličitého probíhá.

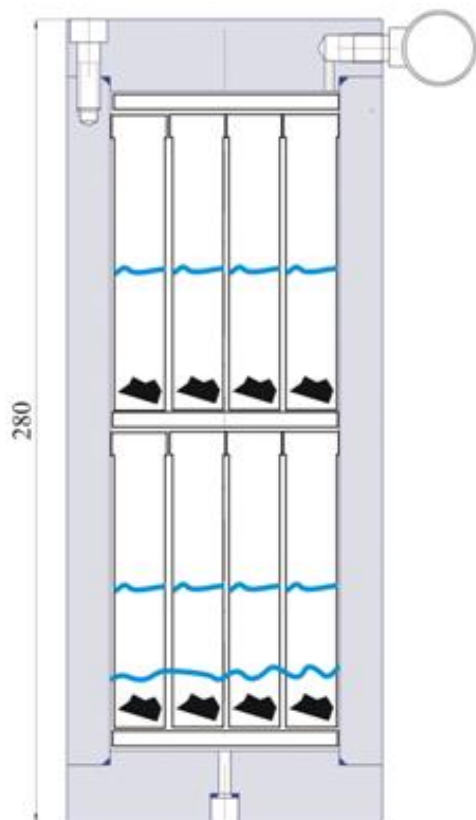
Pro urychlení rozpouštění CO<sub>2</sub> ve vodě bylo studováno mnoho procesů, ve většině těchto případů je nejdůležitější brát v úvahu zařízení na vstříkávání oxidu uhličitého, kde dochází ke styku s korozivní směsí CO<sub>2</sub> - voda, což může výrazně zvýšit investice na použité zařízení a provozní náklady na proces skladování [1, 2, 3].

### 3. Experimentální část

#### 3.1. Statická aparatura

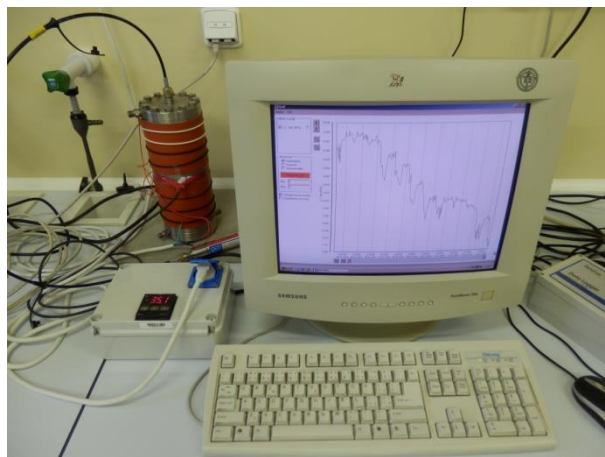
V tlakové nádobě, která je po celou dobu experimentu ve svislé poloze, může být uloženo celkem 14 vzorků.

Dno nádoby je zalito roztokem připravené solanky. Stejný roztok solanky je použit i ve váženkách se vzorky. Tento roztok by měl udržovat určitou procentuální vlhkost v nádobě. Na dno autoklávu lze umístit sedm váženek se vzorky, na které je položena frita a na ní dalších sedm váženek se vzorky. Do tlakové nádoby je umístěno čidlo, které kontinuálně měří tlak a také regulátor teploty, ten udržuje nádobu při konstantní teplotě 35 °C. Poté je do komory vtláčen oxid uhličitý, který za tlaku 7,5 MPa a teploty 35 °C přechází do superkritického stavu. Během statického experimentu je kontinuálně zaznamenáván tlak a teplota v aparatuře. Předpokládaná doba kontaktu CO<sub>2</sub> se vzorky je zhruba 100 dní. Náskres umístění váženek v autoklávu je znázorněn na obrázku 1.



**Obr. 1** Tlaková komora pro dlouhodobý statický experiment s rozložením váženek a vzorků.

Pro dlouhodobý statický experiment byla jako kapalná fáze použita syntetická voda (solanka C), která byla připravena na základě předešlé rešerše chemického složení podzemních mineralizovaných vod z okolí Slaného (viz tabulka 1). Mezi použité vzorky byly vybrány dva materiály pažnic, dva vzorky oceli, cement a horninový vzorek. Do zbylých dvou váženek byla použita čistá solanka, stejná jako byla přidána ke vzorkům, aby bylo zjištěno působení superkritického CO<sub>2</sub> na tento samotný roztok. Vzorky pažnic a oceli byly nejprve odmoženy dle normy ČSN ISO 8407 (03 8102): „Odstraňování korozních zplodin ze vzorků podrobených korozním zkouškám“. Od každého materiálu byly použity dva vzorky, které byly měřeny za stejných podmínek, následně bude možné takto získané výsledky porovnat. Poté byly vzorky vloženy do váženek, zváženy a nasyceny uměle připravenou solankou. Takto připravené vzorky byly ponechány v kontaktu se solankou po dobu jednoho týdne a následně byly vloženy do tlakové nádoby, do které byl napuštěn superkritický CO<sub>2</sub>. Fotografie statické aparatury je znázorněna na obrázku 2.



**Obr. 2** Fotografie sestavené aparatury pro dlouhodobý statický experiment.

V současné době byla zvýšena kapacita tím, že byly zapojeny dva autoklávy paralelně, čímž je možno měřit 28 vzorků najednou a za stejných podmínek. Fotografie současného stavu aparatury je na obrázku 3.

### 3.2. Dynamická aparatura

Pro experiment byl vybrán vzorek s označením 1140425 z oblasti Cvrčovic, který měl složení: 58 % křemen, 17 % kaolinit, 8 % dolomit a 16 % kalcit.

Do komory byl instalován zkušební vzorek, který byl obalen dvouvrstvým těsněním. Spodní vrstva byla tvořena teflonovou páskou, která je nepropustná pro oxid uhličitý. Přes tuto pásku byla přetažena pomocí speciálního zařízení pryžová membrána, která byla zafixována čtyřmi “O” kroužky. Poté byla celá komora hermeticky uzavřena. Nejprve bylo nutné nastavit komorový tlak, což byl tlak, který tlačil na membránu vzorku a měl by být zhruba o 5 bar vyšší než tlak, který byl na vzorku, tedy okolo 8 MPa. Bylo to z důvodu, aby nedocházelo k odtlačení membrány od vzorku a zároveň se zabránilo průtoku média okolo vzorku. Natlakování komorového tlaku proběhlo tím, že proud vody byl veden z většího sání přes jehlový ventil a čerpadlo do akumulátoru, který byl natlakován vodou nad 8 MPa, tím byl získán tlak na membránu vzorku. Poté bylo nutné naplnit zásobník požadovaným médiem, vodou nebo superkritickým oxidem uhličitým. Zásobník byl plněn otevřením kohoutu 1 na vnější sání, dále proud média proudil přes čerpadlo a kohout 2 do zásobníku, který byl naplněn na potřebný tlak 7,5 MPa. Po natlakování zásobníku na potřebný tlak bylo nutné natlakovat celý systém na 7,5 MPa. Toho bylo dosaženo otevřením kohoutu 1 na vnější sání, dále otevřením kohoutu 2 a 3, čímž se začal tlakovat celý systém.

**Tab. 1** Složení solanky C (Dn – 2/1)

TDS [g.l <sup>-1</sup> ]	Ca <sup>2+</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]	Mg <sup>2+</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]	Na <sup>+</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]	K <sup>+</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]	Li <sup>+</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]	Cl [mg.l <sup>-1</sup> ]	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]	pH	T [°C]
68,0	12,1	1850,9	19298,4	960,1	50,0	34572,0	3094,7	120,5	77,0	7,65	19,2

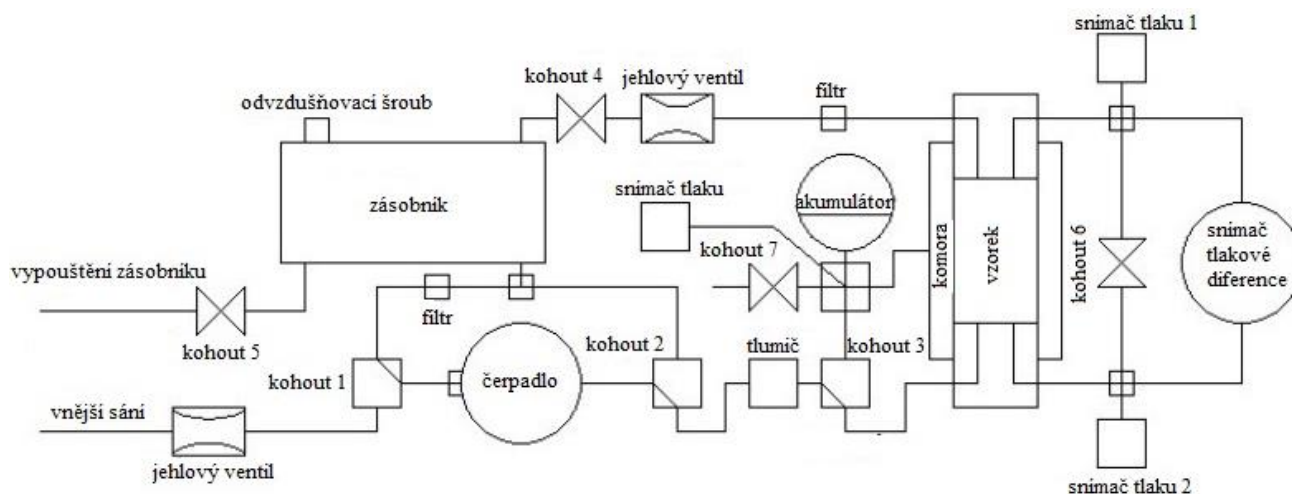


**Obr. 3** Fotografie nové statické aparatury pro dlouhodobé experimenty.

Proud média obtékal vzorek, pokud byl otevřen zkratovací kohout 6, aby nedošlo k poškození vzorku a připojeného snímače tlakové difference. Po vyrovnání tlaků v celém systému byl přepnut kohout 1, aby docházelo k sání média ze zásobníku, a byl uzavřen zkratovací kohout 6, aby docházelo k proudění přes vzorek. Dle obrázku je zřejmé, že byly měřeny tlaky jak před vstupem do komory (tlak 2), kde byl umístěn vzorek, tak i na výstupu (tlak 1). Pro možnost přesnějšího měření u vzorků s větší propustností byl paralelně připojen snímač tlakové difference na vzorku. V případě, že by došlo k překročení měřícího rozsahu měřidla tlakové difference, bylo možné odečíst tlakovou diferencii ze snímačů tlaků 1 a 2.

Aby bylo docíleno superkritického stavu oxidu uhličitého, byly zásobník a komora, ve které byl umístěn vzorek, vyhřívány topnými pásy na 35 °C. Pomocí čerpadla byl nastaven průtok média vzorkem a podle velikosti tlakové difference byl nastaven průtok média v rozsahu od 1 do 50 ml/min. Schéma dynamické aparatury je znázorněno na obrázku 4.

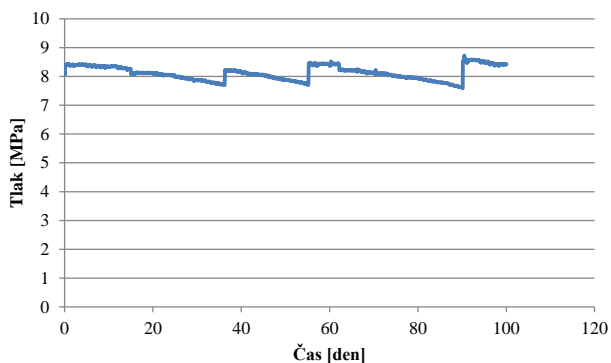
Měření bylo prováděno nejprve pro vodu, poté byl zásobník naplněn superkritickým CO<sub>2</sub> a po ukončení měření byla opět testována propustnost pro vodu, aby byl zjištěn rozdíl před a po působení superkritickým CO<sub>2</sub>.



**Obr. 4** Návrh aparatury pro dynamické experimenty.

#### 4. Výsledky a diskuze

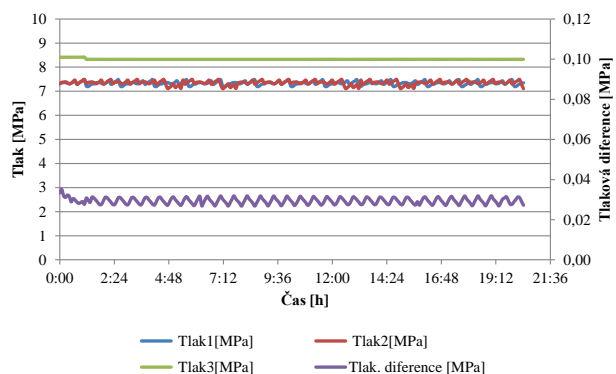
Na obrázku 5 je znázorněn tlak během měření statického experimentu, který probíhal 100 dní. Byl udržován tlak nad 7,5 MPa, aby bylo dosaženo superkritického stavu. Při poklesu tlaku pod 7,5 MPa byl autokláv opět dotlakován. Na obrázku 5 je vidět, že k tlakování autoklávu docházelo v intervalu cca 20 dní. Snížení tlaku v autoklávu mohlo být způsobeno drobnými netěsnostmi.



**Obr. 5** Měření tlaku v autoklávu během statického experimentu.

Vývoj aparatury pro dynamický experiment je komplikovaný. Problémy způsobují především vysoce korozivní účinky superkritického CO<sub>2</sub>, které způsobují poškození těsnění a korozi zařízení. Cílem této práce bylo vyvinout aparaturu, která by byla schopna pracovat za zvýšeného tlaku a teploty 35 °C jak s oxidem uhličitým, tak s vodou.

Nejprve bylo provedeno testování propustnosti pro vodu, viz obrázek 6. Tlaková diference se ustálila po hodině a průtok vody přes vzorek byl konstantní po celý zbytek měření.



**Obr. 6** Záznam měření pro vodu během dynamického experimentu.

*Vysvětlivky:*

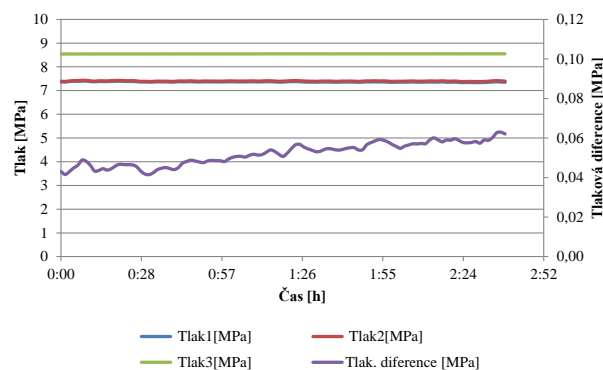
*Tlak 1 tlak na výstupu ze vzorku [MPa]*

*Tlak 2 tlak a vstupu do vzorku [MPa]*

*Tlak 3 komorový tlak, který působí na membránu vzorku [MPa]*

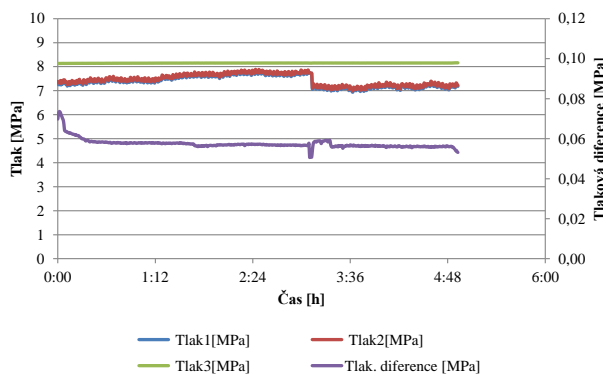
*Pdif tlaková diference mezi tlaky 2 a 1*

Po měření byla voda ze systému vypuštěna a ten byl naplněn oxidem uhličitým. Pomocí čerpadla byl oxid uhličitý stlačen na 7,5 MPa a celý systém byl vyhříván na teplotu 35 °C, aby bylo docíleno superkritického CO<sub>2</sub>. Jak je vidět na obrázku 7, docházelo k mírnému zvyšování tlakové diference, což zřejmě způsobilo postupné ucpávání některých pórů. Nárůst tlakové diference je v tomto případě velmi nízký, tudíž zanedbatelný.



**Obr. 7** Záznam měření se superkritickým CO<sub>2</sub> během dynamického experimentu.

Na závěr bylo měření provedeno opět s vodou za stejných podmínek jako v předchozích měřeních. Porovnáním obrázků 6 a 8 je viditelné, že došlo ke zvýšení tlakové diference zhruba o 0,02 MPa, což může být způsobeno rozpuštěním některých látek, ze kterých je hominový vzorek složen, v superkritickém oxidu uhličitým a jejich následným ucpáním pórů. Tento jev může být vysvětlením, proč docházelo k nižší propustnosti pro vodu po působení superkritického CO<sub>2</sub>.



**Obr. 8** Záznam měření pro vodu po působení superkritického CO<sub>2</sub> během dynamického experimentu.

#### 5. Závěr

Cílem projektu bylo vyvinout aparatury pro statický a dynamický experiment. V současné době jsou obě aparatury schopny provozu. Během tohoto roku došlo k navýšení kapacity autoklávu pro statický experiment. Aparatura se skládá ze dvou autoklávů, které jsou pro-

pojeny, a je tedy možné měřit současně 28 vzorků za stejných podmínek.

U dynamického experimentu bylo nutné navýšit kapacitu zásobníku pro měřené médium, tedy vodu nebo superkritický CO<sub>2</sub>. Jak je zřejmé z grafů, které jsou součástí diskuze a výsledků, na aparatuře je možno pracovat i několik hodin bez přerušení, a díky zásobníku a čerpadla i bez doplňování média.

Z výsledků je viditelné, že dochází k mírnému nárůstu tlakové difference během měření se superkritickým CO<sub>2</sub>, což může být způsobeno tím, že po nasycení hominového vzorku vodou a následným měřením se superkritickým CO<sub>2</sub> dochází k rozpouštění oxidu uhličitého ve vodě. Dále z výsledků vyplývá, že došlo ke snížení propustnosti pro vodu po měření se superkritickým CO<sub>2</sub>. Tento jev může být následkem toho, že došlo působením CO<sub>2</sub> ke srážení látek, které jsou ve vzorku obsaženy, a současně došlo k ucpání některých pórů ve vzorku a tudíž se zhoršila propustnost média vzorkem.

### Poděkování

Řešení této problematiky bylo realizováno za finanční podpory vyčleněné z prostředků TAČR v rámci řešení projektu TA03020405 „Vývoj a optimalizace metodik pro výzkum bezpečnostních bariér pro ukládání CO<sub>2</sub> jako jednoho ze základních způsobů snižování obsahu skleníkových plynů v atmosféře“. Autoři příspěvku děkují TAČR za poskytnuté finanční prostředky.

### Literatura

1. Chang Ch. et al: Dynamic displacement and non - equilibrium dissolution of supercritical CO<sub>2</sub> in low – permeability sandstone: An experimental study, International Journal of Greenhouse Gas Control 14, 2013, s.1
2. Zirrahi M. et al: Modeling of CO<sub>2</sub> dissolution by static mixers using back flow mixing approach with application to geological storage, Chemical Engineering Science 104, 2013, s.10
3. Zhang Y. et al: The relationship between fracture toughness of CO<sub>2</sub> corrosion scale and corrosion rate of X65 pipeline steel under supercritical CO<sub>2</sub> condition, International Journal of Greenhouse Gas Control 5, 2011, s. 1643.
4. ČSN ISO 8407 (03 8102): Odstraňování korozních zplodin ze vzorků podrobených korozním zkouškám.

### Summary

*Veronika Vrbova, Vaclava Havlova, Petr Brůha, David Dobrev  
ÚJV Řež, a.s., Hlavní 130, Řež, 250 68 Husinec*

### *Development of apparatus for measuring the permeability of rock samples, and their interaction with supercritical CO<sub>2</sub>*

This paper focuses on the development apparatus for long-term dynamic and static experiments with supercritical CO<sub>2</sub>. Dynamic equipment is monitoring the convection of supercritical CO<sub>2</sub> through rock sample. The main objective is to ensure greater volume of supercritical CO<sub>2</sub>, long-term experiment, evaluation and optimization of flow experiments. Static apparatus allows the study of changes in the material due to interaction with supercritical CO<sub>2</sub>. Experiments are defining the corrosion of metallic materials, changes in the sample of cement and rocks. For cement and rock samples was examined primarily change the mineral composition of which can result in interactions supercritical CO<sub>2</sub> lead to increase the available pore volume or fill them.