

PŘÍSPĚVEK K UKLÁDÁNÍ OXIDU UHLIČITÉHO DO UHLÍ

Oldřich Příbyl, Zuzana Weishauptová

Ústav struktury a mechaniky hornin AV ČR, v.v.i., V Holešovičkách 41, 182 09 Praha 8
e-mail: pribyl@irms.cas.cz

Ukládání oxidu uhličitého jako významného skleníkového plynu do vhodných geologických úložišť, mezi něž se řadí i netěžitelné uhelné sloje, je dlouhodobě v popředí vědeckého a výzkumného zájmu. K základním parametrům pro výběr vhodného úložiště založeným na simulaci procesu ukládání patří zjištění jeho sorpční kapacity, která se určí laboratorním stanovením množství CO_2 pohlceného ve vzorku uhlí při tlaku a teplotě odpovídající poměrům in situ s využitím vysokotlakých sorpčních aparatur. V Ústavu struktury a mechaniky hornin AV ČR byla sestavena manometrická sorpční aparatura s tlakovým rozsahem do 25 MPa a její funkce byla ověřena na vzorku aktivního uhlí Norit R 0,8 Extra a na vzorku středně prouhelného bitumenního uhlí z dolu Darkov. Provedená měření potvrdila funkčnost experimentálního uspořádání, které umožňuje získání přesných a opakovatelných výsledků.

Klíčová slova: oxid uhličitý, vysokotlaká sorpce, aktivní uhlí, bitumenní uhlí

Došlo 2. 5. 2013, přijato 23. 5. 2013

1. Úvod

Zvýšená koncentrace skleníkových plynů v atmosféře, která je považována za pravděpodobnou příčinu globálního oteplování, vede k celosvětové snaze řešení tohoto problému. Velmi významný skleníkový plyn představuje oxid uhličitý, který je emitován do ovzduší v značném množství. Ačkoliv jeho emise pocházejí z větší části z přírodních procesů, došlo zejména se zvýšením energetické spotřeby k výraznému nárůstu emisí z antropogenní činnosti. V celosvětovém měřítku byly sledovány emise CO_2 ze spalování pevných, kapalných a plyných paliv a bylo zjištěno, že nejvíce emisí pochází z ropy (42,6 %), dále z uhlí (38,1 %) a poněkud méně z plynu (19,3 %) [1]. Snížení emisí CO_2 může být dosaženo redukcí spotřeby fosilních paliv, což souvisí se zlepšením energetické účinnosti a redukcí poptávky po energii spolu s využitím obnovitelných zdrojů. Efekt vyplývající ze zlepšení energetické účinnosti a využití obnovitelných zdrojů není pro požadované snížení emisí považován za dostatečný, a proto je rozvíjena koncepce zachytávání CO_2 vypouštěného do ovzduší z významných antropogenních procesů a jeho dlouhodobé uložení ve vhodných úložištích označovaná jako CCS (Carbon Capture and Storage).

Vedle přirozených přírodních úložišť, jako jsou oceány, lesy a zemědělská půda, a materiálových úložišť, která využívají CO_2 pro výrobu chemikálií, plastů, průmyslových hnojiv apod., jsou za nejvýznamnější považována úložiště v geosféře, jimiž jsou hluboká zvodnělá souvrství (aquifery), vytěžená ložiska ropy a plynu a uhelná souvrství. Při ukládání do geologických struktur může být CO_2 zachycen ve formě plynu nebo superkritické kapaliny fyzikálními silami, může se rozpouštět v kapalně fázi, může být zachycen v porézním systému horniny jako volný plyn a může reagovat s minerální a organickou hmotou. V průběhu dlouhodobého uložení pak dochází v závislosti na petrofyzikál-

ních vlastnostech a minerálním složení uhelné hmoty ke změnám v zastoupení jednotlivých způsobů zachycení.

Kapacita vhodných úložišť v ČR podle kvalifikovaného odhadu ČGS je celkem 3303 Mt, z toho 2863 Mt připadá na aquifery, 408 Mt na netěžitelné uhelné sloje s nejvyšším potenciálem v české části hornoslezské pánve (380 Mt) a pouze 33 Mt na vytěžená ložiska ropy a plynu [2]. V celosvětovém měřítku připadá vyšší úložná kapacita na vytěžená ložiska ropy a plynu než na netěžitelné uhelné sloje.

Na rozdíl od běžně používané technologie ukládání CO_2 do ropných ložisek je technologie ukládání CO_2 do uhelných slojí relativně nová. Koncept této metody vznikl v roce 1991 [3] a první pilotní projekt byl spuštěn v roce 1996. Injektování CO_2 do metanonosných uhelných slojí je pokládáno za velmi efektivní způsob jeho ukládání umožňující současné zvýšení produkce uhelného metanu. Metoda je označována zkratkou ECBMR (Enhanced Coal Bed Methane Recovery) nebo ECBM a je vhodná pro využití netěžitelných uhelných slojí. Koncentrovaný CO_2 z elektrárenského procesu je do uhelných slojí injektován vrtem v sousedství produkčních vrtů a produkovaný metan je zpětně využíván, čímž snižuje, případně pokrývá technologické náklady na vtlačení CO_2 .

Uhelná sloj se vyznačuje duálním porézním systémem, který lze rozdělit na primární (mikropóry a mezopóry) a sekundární (makropóry a přirozené trhliny), přičemž relativně málo propustný primární systém obsahuje většinu plynu, zatímco sekundární systém zajišťuje jeho transport. Transport plynu v primárním systému se děje převážně difúzí řízenou koncentračním spádem a v sekundárním porézním systému pak Darcyho tokem. V případě injektáže CO_2 dochází k jeho preferenční sorpci v primárním porézním systému a zároveň

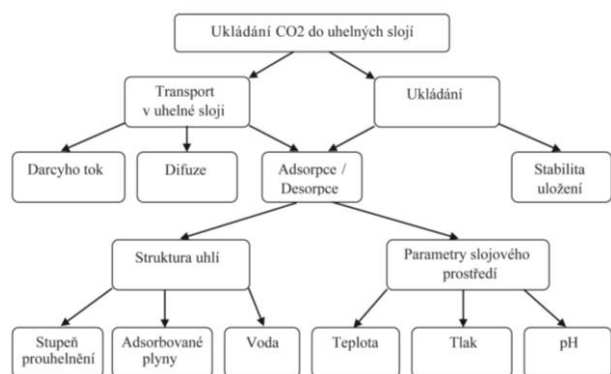
k poklesu parciálního tlaku metanu v sekundárním porézním systému, který je příčinou jeho stálého úniku.

Schopnost uhlí sorbovat větší množství CO_2 oproti CH_4 je všeobecně známá a běžně udávaný poměr je 2:1, přičemž provedené studie vykazují závislost tohoto poměru zejména na stupni prouhelnění ložiska a jeho tlakových a teplotních podmínkách. Poměr CO_2/CH_4 je nejvyšší u nízkoprouhelněných uhlí (10:1) a klesá se zvyšujícím se stupněm prouhelnění (1:1).

V budoucnosti se uvažuje technologie ukládání CO_2 s efektivnějším využitím těžného metanu k výrobě vodíku jako plynu s širokým spektrem použití. Předpokládá se, že se vodík stane důležitým energetickým zdrojem využívaným zejména pro palivové články, plynové turbíny a jako automobilové palivo.

Vzhledem k tomu, že při metodě ECBMR se zásobníkem CO_2 stává uhelná sloj, resp. uhelná hmota, jejichž vlastnosti jsou detailně zkoumány a využívány v souvislosti s těžbou metanu, lze považovat tyto poznatky za výchozí pro ocenění vlastností a kapacity úložiště CO_2 .

Studie ukládání CO_2 do uhelných slojí jsou v současnosti zaměřeny hlavně na dva problémové okruhy: transport v uhelné sloji a ukládání v uhelné matici (obr. 1). Sorpční kapacita uhlí a stabilita sorbovaného CO_2 je ovlivněna jak vlastnostmi uhlí, tak vlastnostmi slojového prostředí.



Obr. 1 Oblasti studia ukládání CO_2 do uhelných slojí

1.1 Vlastnosti uhlí jako sorbentu

Vytvoření úložiště CO_2 v uhelných slojích je dáno výjimečnými vlastnostmi uhlí, které vzniklo biochemickou a geochemickou přeměnou rostlinného materiálu za působení teploty, tlaku a času. Ve svém vnitřním prostrovém uspořádání si uhlí podrželo podstatnou část porézní struktury rostlinné hmoty s dominantním zastoupením dutin molekulárních velikostí s efektivními rozměry $< 2\text{nm}$ [4]. Celkově lze uhlí zařadit mezi látky s tridisperzní porézní strukturou s mikroporézním charakterem tuhé fáze.

Různorodý charakter původní rostlinné hmoty a podmínek prouhelnovacího procesu vyústil ve vzniku odlišných macerálových skupin. Ty představují organický podíl uhelné hmoty a dělí se na tři hlavní petro-

grafické složky: inertinit, liptinit a vitrinit. Specifický charakter uhlí lze vyjádřit pomocí stupně prouhelnění a macerálového složení. Úloha stupně prouhelnění ve vztahu k sorpční kapacitě není dosud zcela objasněna, i když je všeobecně akceptován fakt, že sorpční schopnost uhlí může být funkcí stupně prouhelnění, kdy sorpční kapacita stoupá se stupněm prouhelnění. Obecně se předpokládá klesající trend pórovitosti se zvyšujícím se stupněm prouhelnění [5]. Gan et al. uvádějí, že uhlí nízkého stupně prouhelnění jsou převážně makroporézní, středně prouhelněná uhlí jsou mikroporézní a mezoporézní a vysoce prouhelněná uhlí vykazují převládající mikropórovitost [6]. Podle Harrise a Yusta je pórovitost nejvyšší u inertinitu, klesá u vitrinitu a nejmenší je u liptinitu. Ačkoliv vitrinit je celkově méně porézní než inertinit, má větší sorpční kapacitu s ohledem na větší zastoupení mikropórovitosti [7].

Uhlí jako makromolekulární látka se vyznačuje typickými vlastnostmi gelu, snadno se v něm rozpouští řada plynů a par a navíc ochotně reaguje s vybranými plyny za vzniku chemisorpčních komplexů.

1.2 Laboratorní výzkum sorpční kapacity uhlí

K základním parametrům pro výběr vhodného úložiště založený na simulaci procesu ukládání patří zjištění jeho sorpční kapacity, která se určí laboratorním stanovením množství CO_2 pohlceného ve vzorku uhlí při tlaku a teplotě odpovídající poměrům in situ. Za reálného předpokladu, že teplota ve sloji je vyšší než kritická teplota ($T_k = 31,1\text{ }^\circ\text{C}$), může být CO_2 v závislosti na tlaku ve sloji přítomen v plynném nebo superkritickém stavu ($P_k = 7,38\text{ MPa}$). Sorpční kapacita uhlí výrazně klesá se zvyšující se teplotou a stoupá se zvyšujícím se tlakem.

V uhelném ložisku je vždy obsažena voda, která ovlivňuje sorpční kapacitu uhlí. Voda může být přítomná jako volná, sorbovaná nebo kapilárně kondenzovaná, a dále jako vázaná hydrátová voda, která však z hlediska sorpční kapacity není významná. Se vzrůstajícím obsahem vody klesá lineárně adsorpční kapacita uhlí, protože voda blokuje určitý počet aktivních center v uhelné hmotě a omezuje přístupný objem mikropórů. Obsah vody v uhlí klesá obecně se stupněm prouhelnění a závisí též na tlaku nadložních vrstev na uhelné sloje tj. na kompaktnosti a zhuštění uhelné hmoty. Byla nalezena kritická hodnota obsahu vody vztažená k danému uhlí, která značí, že již byla obsazena veškerá aktivní centra a se zvyšujícím se obsahem vody tato nemá již žádnou preferenci. Pro přepočítání množství sorbovaného plynu stanoveného na suchém uhlí na množství sorbované na vlhkém uhlí s obsahem vody pod kritickou hodnotou byl zaveden empirický vztah [8]. Pro přesnější simulaci podmínek in situ se sorpční kapacita někdy stanovuje na suchém i vlhkém uhlí.

Pro kvalifikovaný odhad množství CO_2 zachyceného ve sloji je třeba experimentálně změřit sorpční izotermy za podmínek blízkých při depozici CO_2 , tj. v tlakovém rozsahu řádově jednotek až desítek MPa. Predikovat vysokotlakou izotermu CO_2 z nízkotlakých

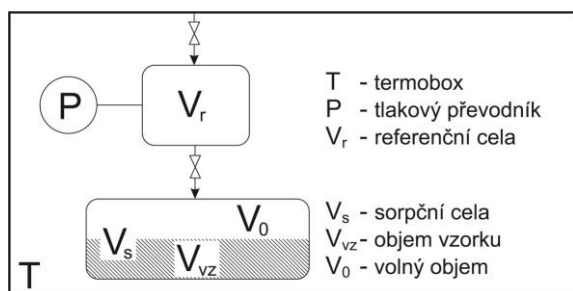
dat není dosud možné, protože za uvedených podmínek se uhelná hmota nechová jako rigidní pevná látka. Při sorpčním procesu probíhá vedle adsorpce také rozpouštění CO_2 v makromolekulární matici uhlí, které je doprovázeno jejím bobtnáním. To ovlivňuje stav porézního systému a s tím související snížení propustnosti, které způsobuje výrazný pokles v injektovaném množství CO_2 [9]. Interakce CO_2 s uhelnou hmotou za superkritických podmínek je složitý děj nejen in situ, ale i v laboratorním měřítku. Složitost děje souvisí především se změnami fyzikálně-chemických vlastností uhelné hmoty a chováním CO_2 za superkritických podmínek. Při přechodu CO_2 z plynného do superkritického stavu dochází k změnám některých jeho fyzikálních vlastností, zejména jeho hustoty.

V současnosti jsou v laboratořích zabývajících se měřením vysokotlakých izoterm na uhlí používány dvě sorpční metody: (1) manometrická / volumetrická metoda, kde množství sorbovaného plynu je určováno ze změny tlaku nebo ze změny objemu plynu. (2) gravimetrická metoda, u níž je sorbované množství určováno z hmotnostní změny vzorku. Používány jsou přístroje jak komerční, tak sestavené na jednotlivých pracovištích.

V ÚSMH AV ČR byla sestavena vysokotlaká sorpční aparatura pracující na manometrickém principu a ověření její funkce je náplní této studie.

2. Teoretická část

Schematické znázornění manometrické aparatury, jejímiž hlavními částmi umístěnými v termostatickém boxu jsou sorpční a referenční cela s velmi přesným tlakovým převodníkem a vysokotlaké ventily, je na obr. 2. Objemy obou sorpčních cel jsou kalibrovány, objem sorpční cely se stanovuje gravimetricky a referenční objem se určuje objemově podle Boylova zákona heliem jako kalibračním plynem. Z referenční cely je v každém tlakovém bodě měřené izotermu převedeno definované množství plynu do sorpční cely, která obsahuje uhelný vzorek. Před vlastním sorpčním experimentem se zjišťuje volný objem sorpční cely pomocí expanzní heliové metody, která současně umožňuje stanovení skutečné hustoty vzorku. Součin volného objemu s hustotou plynné fáze (nebo superkritické fáze) představuje množství plynu (superkritické kapaliny), které se neúčastní sorpčního děje.



Obr.2 Schéma manometrického sorpčního přístroje

Sorbované množství v daném tlakovém bodě se obvykle vyjadřuje pomocí Gibbsova vztahu jako m_{Gibbs} [10] a odpovídá podle rovnice (1) rozdílu mezi celkovou hmotností plynu převedeného z referenční do sorpční cely ($m_{transfer}$) a hmotností nesorbovaného plynu v sorpční cele po dosažení sorpční rovnováhy.

$$m_{Gibbs} = m_{transfer} - V_0 \cdot \rho(T, p), \quad (1)$$

kde ρ je hustota sorbátu po dosažení rovnováhy a V_0 odpovídá volnému objemu v sorpční cele. Celková hmotnost sorbátu převedená do sorpční cely při n dávkách s rostoucím tlakem sorbátu se vypočte podle rovnice (2):

$$m_{transfer} = \sum_{j=1}^n V_r \cdot (\rho_j^i - \rho_j^e) \quad (2)$$

kde indexy i, e označují počáteční a rovnovážný stav a V_r objem referenční cely.

Manometrická metoda měření sorpce plynu vyžaduje znalost hustoty plynné (superkritické) fáze za podmínek měření. V současné době se pro výpočet hustot pro vyhodnocení vysokotlaké sorpce CO_2 standardně používá rovnice podle Spana a Wagnera [11].

3. Experimentální část

3.1. Vzorky

Funkce přístroje byla ověřena jednak na aktivním uhlí Norit R 0,8 Extra (dále jen Norit), jednak na bitumenním uhlí z dolu Darkov z české části hornoslezské pánve s odrazností $R_0 = 1,14\%$ a s obsahem 55 obj. % vitrinitu, 8,5 obj. % liptinitu, 31,4 obj. % inertinitu a 4,3 obj. % minerálních příměsí. V tab. 1 je uvedena charakteristika porézních systémů použitých vzorků. Parametry mikroporézní textury byly vypočteny pomocí Dubininovy a Medkovy rovnice [12,13] z nízkotlaké adsorpční izotermu CO_2 změřené na gravimetrickém sorpčním analyzátoru IGA 002 Hiden při $25\text{ }^\circ\text{C}$ v tlakovém rozsahu do $0,015\text{ } p/p_s$. Analýza mezo-, makro- a hrubých pórů byla provedena rtuťovou porozimetrií na sestavě porozimetrů Pascal 140 + 240 Thermo Electron – Porotec v tlakovém rozsahu 0,1 až 200 MPa umožňující indikaci pórů s poloměry od 3,7 nm do 58 μm .

Tab. 1 Charakteristika porézní textury aktivního uhlí Norit a bitumenního uhlí Darkov

| Parametr/ vzorek | Norit | Darkov |
|--|-------|--------|
| Objem mikropórů [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$] | 0,293 | 0,042 |
| Povrch mikropórů [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$] | 780 | 114 |
| Modus poloměrů [nm] | 0,68 | 0,66 |
| Objem mezo-, makro- a hrubých pórů [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$] | 0,482 | 0,031 |
| Povrch mezo-, makro- a hrubých pórů [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$] | 32 | 4,2 |
| Střední poloměr mezo-, makro a hrubých pórů [nm] | 1269 | 4,9 |

Tab. 2 Specifikace podmínek vysokotlakých měření na manometrické aparatuře

| Parametr/ vzorek | aktivní uhlí Norit | uhlí Darkov |
|---|--------------------------------|--------------------|
| Max.tlak CO ₂ [MPa] | 15 ± 0,015 | 15 ± 0,015 |
| Teplota měření [°C] | 45 ± 0,2 | 45 ± 0,2, 55 ± 0,2 |
| Hmotnost vzorku [g] | 2,4704; 2,4267; 2,4519 ± 0,001 | 5,8188 ± 0,001 |
| Objem sorpční cely [cm ³] | 6,5050 ± 0,01 | 11,2747 ± 0,01 |
| Objem referenční cely [cm ³] | 2,0622 ± 0,02 | 2,1486 ± 0,02 |
| Volný objem sorp. cely [cm ³] | 5,3249; 5,3862; 5,3466 ± 0,03 | 6,7642 ± 0,03 |
| Rovnovážný čas [h] | cca 3-4 hod | cca 3-5 hod. |
| Helium [obj.%] | ≥99,995 | |
| Oxid uhličitý [obj.%] | ≥99,995 | |

Vzorky s velikostí zrna 0,1 - 0,25 mm byly vysušeny do konstantní hmotnosti ve vakuové sušárně při teplotě 105 °C a poté umístěny do sorpční cely vysokotlaké aparatury, kde byly evakuovány při teplotě 75 °C po dobu přibližně 12 hodin a připraveny tak pro vlastní sorpční experiment. U vzorku Noritu byla provedena 3 nezávislá měření. U vzorku uhlí Darkov bylo nejprve provedeno měření při teplotě 45 °C a po jeho ukončení a následném odplynění bylo realizováno měření při 55 °C.

3.2. Laboratorní aparatura

Manometrická aparatura sestavená v ÚSMH byla již dříve detailně spolu s pracovním postupem popsána Příbylem et al. [14]. Aparatura je vybavena tlakovým převodníkem Tecsis model P3382 s analogovým výstupem a absolutním tlakovým rozsahem do 25 MPa, který pracuje v celém tlakovém rozsahu s přesností 0,05 % a je použitelný pro teploty od -20 do 80 °C. Převodník je přes A/D modul UDAQ-1408 Tedia spojen on-line s počítačem jako datovou stanicí. Původní aparatura byla doplněna o automatické ovládání akčních členů aparatury, tj. o pneumatické ovládání ventilů, pohonu a dávkování vysokotlaké pumpy, o snímání tlaku v měřících celách a o registraci teploty sorpční cely. Přesné dávkování plynu je zajištěno vysokotlakou pumpou Teledyne ISCO 500D s programovatelnou jednotkou. Sorpční zařízení je umístěno v termostatickém boxu Thermocenter TC 40, který udržuje konstantní teplotu v rozsahu 30 až 200 °C s přesností ± 0,2 °C. Teplota sorpční cely je sledována termočlánkem typu K. Přesná specifikace podmínek měření je uvedena v tabulce 2.

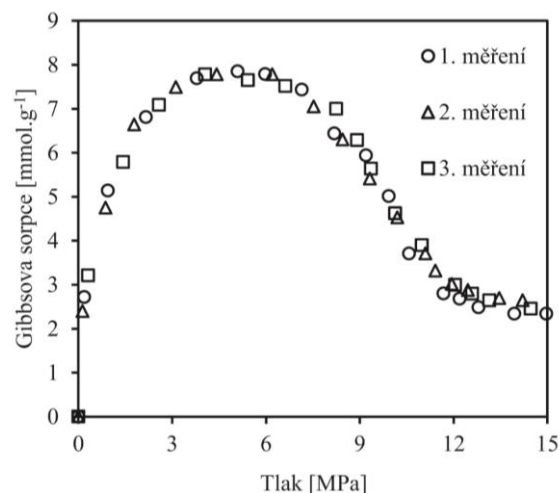
Ovládání aparatury v automatickém i manuálním provozu je zajišťováno řídicím programem, včetně předzpracování snímaných dat, výpočtů, grafů a archivace veškerých důležitých hodnot (zadávané parametry, získaná data, vypočtené hodnoty). Data jsou ukládána na pevný disk řídicího PC ve formátu standardního databázového souboru (.DBF).

4. Výsledky a diskuse

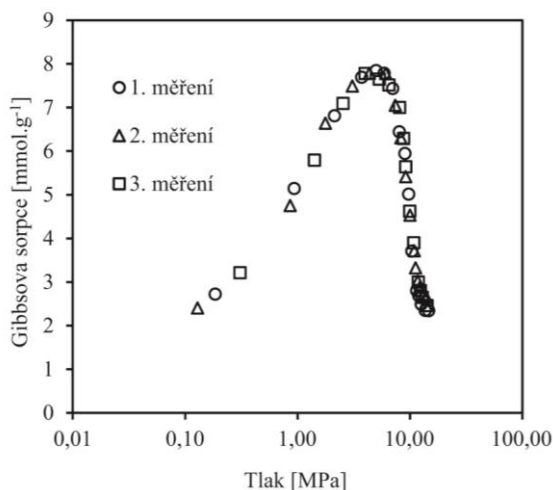
Na obr. 3 jsou Gibbsovy sorpční izotermy CO₂ opakovaně změřené na aktivním uhlí Norit při teplotě

45 °C jednak s lineární (a), jednak s logaritmickou (b) osou x. Ze záznamu izoterem v souřadnicích Gibbsova sorpce vers. tlak je zřejmý nárůst sorpce do maximální hodnoty ~8 mmol/g dosažený při tlaku ~5 MPa. Průměrná hodnota skutečné hustoty aktivního uhlí Norit byla 2,0934 ± 0,0143 g.cm⁻³. Výsledky Gibbsovy sorpce byly vyneseny oproti hustotě plynné fáze CO₂ (obr. 4) získané podle Span a Wagnera [11]. Tyto izotermy vykazovaly obvyklý typický tvar a maximální hodnota Gibbsovy sorpce přibližně 8 mmol/g byla dosažena u všech izoterem při hustotě CO₂ cca 130 kg.m⁻³. Od hustoty 211 kg.m⁻³ klesala Gibbsova izoterma lineárně. Tato oblast směrem k ose x byla proložena přímkou o rovnici $y = 0,0092x + 9,1302$ s koeficientem korelace $R^2 = 0,9891$, z níž byla vypočtena hustota sorbované fáze 992 kg.m⁻³. V průsečíku extrapolované přímkou s osou x je hustota volné a sorbované fáze identická.

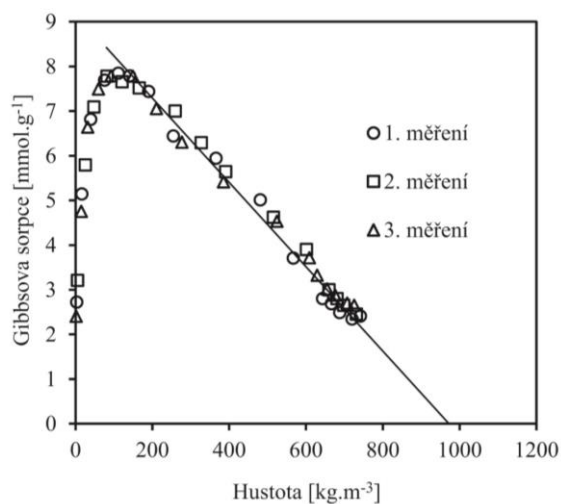
Z porovnání změřených izoterem na vzorku aktivního uhlí je zřejmé, že měření uskutečněná za stejných podmínek vykazují vysokou preciznost provedení vedoucí k jejich opakovatelnosti a současně potvrzují funkčnost experimentálního uspořádání manometrické aparatury. Získané výsledky dobře korespondují s údaji o vysokotlaké sorpci na aktivním uhlí (Filtrisorb 400) podle Gensterbluma et al. [10].



Obr. 3a Gibbsovy sorpční izotermy CO₂ na aktivním uhlí Norit při 45 °C nad lineární osou x

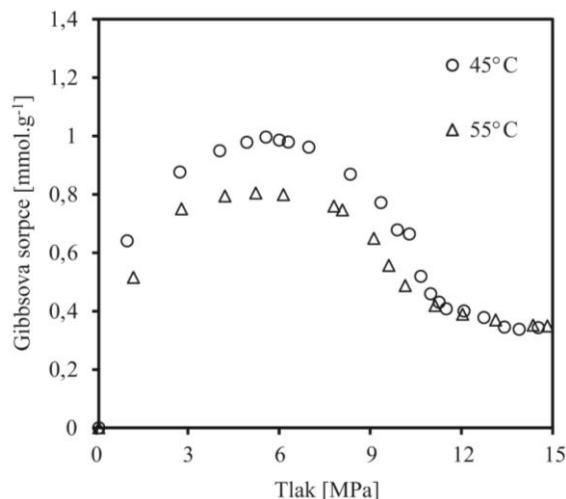


Obr. 3b Gibbsovy sorpční izotermy CO₂ na aktivním uhlí Norit při 45 °C nad logaritmickou osou x

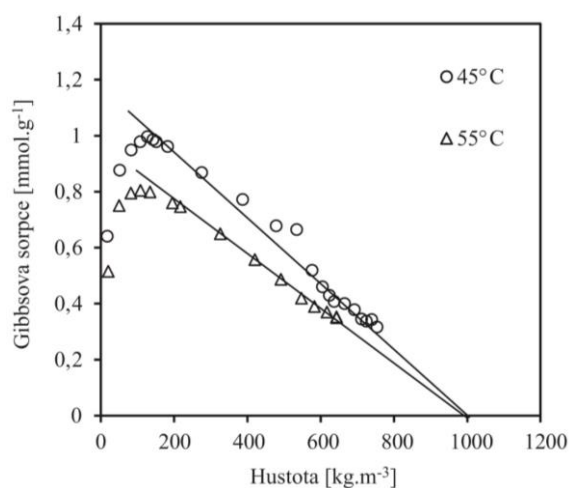


Obr. 4 Gibbsova sorpce na aktivním uhlí Norit při 45 °C v závislosti na hustotě plynné fáze

Na obr. 5 jsou Gibbsovy izotermy změřené na uhlí Darkov při teplotách 45 a 55 °C, kdy maximum sorpční kapacity klesá se zvyšující se teplotou. Podle Sakurovse [15] je teplotní závislost sorpční kapacity způsobena existencí maximální šířky pórů pod kterou mohou být póry zaplněny sorbovaným plynem za superkritických podmínek a tato šířka pórů klesá se zvyšující se teplotou. Při teplotě 45 °C byla dosažena maximální hodnota sorpce ~ 1 mmol.g⁻¹ při tlaku ~5,5 MPa a při teplotě 55 °C to bylo ~0,8 mmol.g⁻¹ při tlaku ~5,2 MPa. Stanovená hodnota skutečné hustoty uhlí Darkov byla $1,2857 \pm 0,0106 \text{ g.cm}^{-3}$. Ze závislosti Gibbsovy sorpce na hustotě (obr. 6) byly pro 45 °C od hustoty 147 kg.m⁻³ a pro 55 °C od hustoty 107 kg.m⁻³ proloženy lineární části bodů přímkami a z nich byly vypočteny hustoty sorbované fáze pro 45 °C 991 kg.m⁻³ a pro 55 °C 1028 kg.m⁻³.



Obr. 5 Gibbsovy sorpční izotermy CO₂ při 45 a 55 °C na uhlí Darkov



Obr. 6 Gibbsova sorpce na uhlí Darkov při 4 a 55 °C v závislosti na hustotě plynné fáze

Změřené Gibbsovy sorpční izotermy (obr. 3, 5) byly proloženy funkcí [16]:

$$S_{Gibbs} = S_{abs} \left(1 - \frac{\rho_{free}}{\rho_{sorb}} \right) \quad [mmol.g^{-1}] \quad (3)$$

kde ρ_{free} a ρ_{sorb} značí hustotu plynné a sorbované fáze a S_{abs} absolutní sorbované množství CO₂, které je vyjádřeno modifikovanou Langmuirovou rovnicí (4). Langmuirova izoterma, která ve svém základním tvaru je založena na předpokladu zanedbatelného objemu sorbované fáze, tj. že její hustota je mnohem větší než hustota plynné fáze neplatí pro CO₂ při vysokých tlacích. V těchto případech se s hustotou sorbované fáze musí počítat a Langmuirova rovnice se vyjadřuje v rozšířeném tvaru:

$$S_{abs} = S_{abs}^{\infty} \frac{P}{K_{L,V} + P} \quad [mmol.g^{-1}], \quad (4)$$

kde Langmuirův parametr $K_{L,V}$ a absolutní sorbované množství S_{abs}^{∞} společně s hustotou sorbované fáze ρ_{sorb} byly stanoveny regresní metodou nejmenších čtverců.

Tab. 3 Parametry modifikované Langmuirovy izotermy sorpce CO₂ na vzorku aktivního uhlí Norit a bitumenního uhlí Darkov

| Vzorek/ parametr | Gibbs.sorpce při 5MPa [mmol.g ⁻¹] | S_{abs}^{∞} [mmol.g ⁻¹] | $K_{L,v}$ [MPa] | ρ_{sorb} [kg.m ⁻³] | Δn |
|---------------------|--|---|--------------------|--|------------|
| Norit, 45 °C | 7,85 | 10,2 | 0,77 | 977 | 0,041* |
| Darkov, 45 °C | 0,99 | 1,39 | 1,24 | 979 | 0,017 |
| Darkov, 55 °C | 0,80 | 1,13 | 1,29 | 943 | 0,013 |

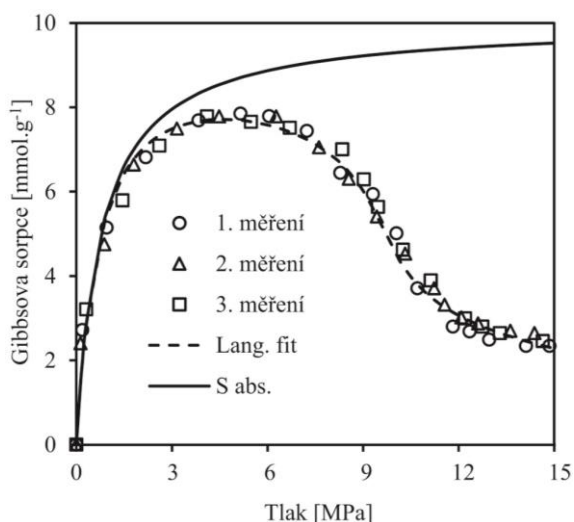
* Zvýšená hodnota Δn u vzorku Norit byla způsobena proložením tří nezávislých měření modifikovanou Langmuirovou izotermou.

Přesnost aproximace byla vyjádřena parametrem Δn , který byl stanoven podle rovnice:

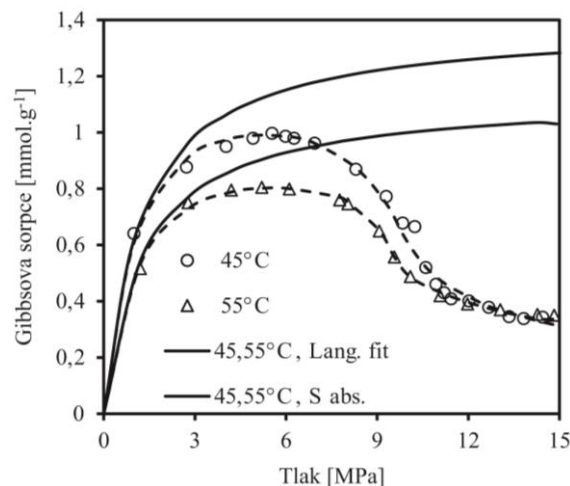
$$\Delta n = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i=1}^N (n_i - n_{fit})^2} \quad (5)$$

kde N je počet bodů izotermy, n a n_{fit} jsou změřená a vypočtená sorbovaná množství v bodech n .

Experimentální Gibbsovy izotermy, vypočtené izotermy podle rovnice (3) a absolutní izotermy podle rovnice (4) jsou na obr. 7, 8. Parametry regrese jsou uvedeny v tab. 3. Gibbsovy a absolutní izotermy (obr. 3, 5) mají shodný průběh pro tlaky do 2 MPa. Nad touto hodnotou je jejich průběh již rozdílný, za vyšší tlaku se rozdíly ještě zvyšují. Pokles Gibbsovy izotermy za vyšších tlaků odpovídá nárůstu objemu sorbované fáze a hustoty plynné fáze, což vede k rozdílu mezi Gibbsovou a absolutní sorpcí, jak již bylo zmíněno. Závislost absolutní sorpce na tlaku je pro celý sledovaný rozsah tlaků rostoucí funkcí.

**Obr. 7** Gibbsova a absolutní sorpce při 45 °C na aktivním uhlí Norit

Výsledky v tab. 3 odrážejí vliv výrazně rozvinutějšího porézniho systému na sorpční kapacitu aktivního uhlí ve srovnání s bitumenním uhlím Darkov (tab. 1). Uhlí Darkov patří mezi středně prouhelněná uhlí, u nichž křivky pórovitosti a sorpčních vlastností procházejí minimem.

**Obr. 8** Gibbsova a absolutní sorpce při 45 a 55 °C na uhlí Darkov

Aktivní uhlí bylo použito pouze jako testovací vzorek, nicméně obecně aktivní uhlí s optimálně modifikovanou texturou představuje vzhledem k jeho vysoké sorpční kapacitě vhodný materiál k záchytu CO₂ z průmyslových procesů.

4. Závěr

Vzorek aktivního uhlí Norit byl pro měření použit jako modelový vzorek pro získání vysokotlakých sorpčních dat vhodných pro stanovení opakovatelnosti a přesnosti měření na manometrické aparatuře sestavené v ÚSMH.

Druhé měření bylo provedeno na vzorku bitumenního uhlí z dolu Darkov ležícího v hornoslezské pánvi, na kterém již byla sledována interakce CO₂ s uhelnou hmotou a závislost sorbovaného množství na teplotě.

Z uvedených měření je zřejmý nárůst hustoty CO₂ v superkritické oblasti, která je rovněž funkcí teploty a spolu s nárůstem jeho viskozity ovlivňuje reálný proces in-situ.

Byly ukázány rozdíly mezi Gibbsovou a absolutní sorpcí, vliv teploty na sorpční kapacitu a pomocí parametrizace Gibbsových sorpčních izoterm zjištěny absolutní sorpční kapacity.

Výsledky prezentované v článku představují úvodní studii, která je podkladem pro řešení problematiky ukládání CO₂ do uhlí.

6. Literatura

1. Alpern B., Lemos de Sousa M.J.: Documented international enquiry on solid sedimentary fossil fuels; *Int J Coal Geol* 50, 2002, 3.
2. Hladík V. et al.: CO₂ emissions and geological storage possibilities in the Czech Republic; *Slovak Geol. Mag.* 2008, 29.
3. Gunter W.D. et al.: Deep coalbed methane in Alberta, Canada: A fuel resource with the potential of zero greenhouse gas emissions; *Energy Convers Manage* 38, 1997, S217.
4. Weishauptová Z., Medek J.: Microporous structure of carbonaceous substances and the significance of its; *Acta Montana Ser. AB* 8, 2000, 105.
5. White C.M. et al.: Sequestration of carbon dioxide in coal with enhanced coalbed Methane Recovery - A Review; *Energy Fuels* 19, 2005, 659.
6. Gan H., Nandi S.P., Walker P.L.Jr.: Nature of the porosity in American coals; *Fuel* 51, 1972, 272.
7. Harris L.A., Yust C.S.: Transmission electron-microscope observations of porosity in coal; *Fuel* 55, 1976, 233.
8. Ettinger I. et al.: Natural factors influencing coal sorption properties. I – Petrography and the sorption properties of coals; *Fuel* 45, 1966, 267.
9. Kuuskraa V., Reeves S.: Coal-SEQ Project Update: Field Studies of ECBM Recovery/ CO₂ Sequestration in Coal Seams; 21st Int Pittsburgh Coal Conf, Osaka, 13-17 Sept. 2004, Book of Abstracts, str. 50.
10. Gensterblum Y. et al.: European inter-laboratory comparison of high pressure CO₂ sorption isotherms I.: Activated carbon; *Carbon* 47, 2009, 2958.
11. Span R., Wagner W.: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 25, 1996, 1509.
12. Dubinin M.M.: Adsorption in micropores; *J Coll Interf Sci* 23, 1967, 487.
13. Medek J.: Possibility of micropore analysis of coal and coke from the carbon dioxide isotherm; *Fuel* 56, 1977, 131.
14. Příbyl O., Švábová M., Weishauptová Z.: Vysokotlaká sorpční aparatura pro stanovení sorpce oxidu uhličitého na uhlíkatých materiálech; *Chem. listy* 105, 2011, 629.
15. Sakurovs R., Day S., Weir S., Duffy G.: Temperature dependence of sorption of gases by coals and charcoals; *Int. J. Coal Geol* 73, 2008, 250.
16. Gensterblum Y. et al.: European inter-laboratory comparison of high pressure CO₂ sorption isotherms II - Natural coals; *Int. J. Coal Geol* 84, 2010, 115.

Summary

*Oldřich Příbyl, Zuzana Weishauptová
Institute of Rock Structure and Mechanics AS CR, v.v.i.*

Contribution to the carbon dioxide storage into coal

Deposition of carbon dioxide as the most abundant greenhouse gas within suitable geological repositories including unexploitable coal seams has been of a great scientific interest for a long time. The basic parameters in selection of a suitable repository based on simulating the deposition process include determination of the repository sorption capacity by laboratory measurement of the amount of CO₂ adsorbed in a coal sample at a pressure and temperature corresponding to in situ conditions carried out in a high pressure sorption apparatus. A manometric sorption apparatus with the maximum pressure 25 MPa was constructed at the Institute of Rock Structure and Mechanics and its functionality was verified on the sample of activated charcoal Norit R 0.8 Extra and the sample of medium coalified bituminous coal from the Darkov mine. The experiments confirmed functionality of the experimental setup and its ability to provide accurate and reproducible results.