

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET
Preddiplomski studij geološkog inženjerstva

**CRPLJENJE METANA IZ SLOJEVA UGLJENA UTISKIVANJEM UGLJIČNOG
DIOKSIDA UZ NJEGOVO TRAJNO SKLADIŠTENJE**

Završni rad

Stijepo Grljević

GI 2083

Zagreb, 2020.

CRPLJENJE METANA IZ SLOJEVA UGLJENA UTISKIVANJEM UGLJIČNOG
DIOKSIDA UZ NJEGOVO TRAJNO SKLADIŠTENJE

STIJEPO GRLJEVIĆ

Završni rad je izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za geologiju i geološko inženjerstvo
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Sažetak

Trenutno financijski najisplativiji način iskorištavanja neprofitabilnih ležišta ugljena jest crpljenje metana iz njih. Zadnjih par desetljeća veliki zamah dobile su i sekundarne metode pridobivanja metana iz ugljena. One, osim povećanja prvotno pridobive količine metana iz ugljena utiskivanjem plina ili smjese plinova, imaju za cilj i trajno uskladištenje ugljičnog dioksida u dubokom podzemlju. Ovaj rad daje kratki osvrt na osnovne geološke i kemijsko-fizikalne principe na kojima se spomenuti procesi temelje kao i na poteškoće koje se pojavljuju, kako u fazi pripreme, tako i u fazi provedbe. Posebna pažnja posvećena je Langmuirovim izotermama koje su referentni pokazatelj potencijala ugljena za preferencijalnu adsorpciju ugljičnog dioksida nad metanom i nezamjenjiv faktor za procjenu kapaciteta pridobivog metana, odnosno uskladištenja ugljičnog dioksida. Kao perspektivno područje u Republici Hrvatskoj odabran je Labinski bazen te su uz dostupne podatke ukratko opisane njegove karakteristike i značaj za razvoj i održivost energetskog sektora RH.

Ključne riječi: metan, ugljen, tehnologije čistog ugljena, ugljični dioksid, smanjenje emisije CO₂, istarski ugljeni

Završni rad sadrži: 22 stranice, 13 slika i 42 reference.

Jezik izvornika: hrvatski

Završni rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta
Pierottijeva 6, Zagreb

Mentor: Dr. sc. Iva Kolenković Močilac, docentica RGNF-a

Ocjenjivači: Dr. sc. Iva Kolenković Močilac, docentica RGNF-a
Dr. sc. Bruno Saftić, izvanredni profesor RGNF-a
Dr. sc. Marko Cvetković, docent RGNF-a

Datum obrane: 11. rujan 2020.

SADRŽAJ:

1. UVOD	1
2. PODRIJETLO METANA U UGLJENU	3
3. CRPLJENJE METANA IZ SLOJEVA UGLJENA	4
4. POROZNOST UGLJENA I VAŽNOST NJENOG ODREĐIVANJA	5
5. PREFERENCIJALNA ADSORPCIJA PLINOVA NA UGLJEN	6
5.1 Difuzija plinova kroz ležište ugljena	8
6. RAČUNANJE KAPACITETA USKLADIŠTENJA CO₂	9
7. ADSORPCIJSKE IZOTERME	10
7.1 Langmuirova izoterma.....	10
7.2 Utjecaj vlage i pepela	12
7.3 Utjecaj maceralnog sastava ugljena.....	14
8. BUBRENJE I REVERZIBILNOST PROCESA	15
9. PILOT PROJEKTI	17
10. POTENCIJAL U LABINSKOM BAZENU	18
11. ZAKLJUČAK	19
12. LITERATURA	20
12.1 Objavljena literatura	20
12.2 Internetski izvori.....	22

POPIS SLIKA:

Slika 1-1. Shematski prikaz crpljenja metana iz slojeva ugljena utiskivanjem i skladištenjem ugljičnog dioksida	1
Slika 1-2. Fazni dijagram CO ₂	2
Slika 3-1. Pojednostavljeni prikaz procesa primarnog pridobivanja metana iz slojeva ugljena.....	4
Slika 4-1. Metan u ugljenu	5
Slika 5-1. Glavni pukotinski sustavi u naslagama ugljena	7
Slika 5-2. Difuzija i adsorpcija plinova u heterogenom matriksu ugljena.....	8
Slika 7-1. Langmuirove izoterme za uzorak ugljena za a) smjesu 90% CH ₄ /10% CO ₂ ; b) smjesu 75% CH ₄ /25% CO ₂	11
Slika 7-2. Langmuirove izoterme za 4 suha uzorka: a)za CH ₄ ; b)za CO ₂	12
Slika 7-3. Langmuirove izoterme za 4 vlažna uzorka: a)za CH ₄ ; b)za CO ₂	13
Slika 7-4. Langmuirove izoterme za uzorke s različitim udjelima vitrinitne komponente za a) CH ₄ ; b) CO ₂	14
Slika 8-1. Bubrenje matriksa ugljena kao funkcija tlaka plina (CO ₂ , CH ₄ , N ₂ i He) pri 45°C	15
Slika 8-2. Jedna od metoda za regulaciju propusnosti ugljena uslijed volumnih promjena	17
Slika 10-1. Poprečni profili kroz Labinski bazen	18

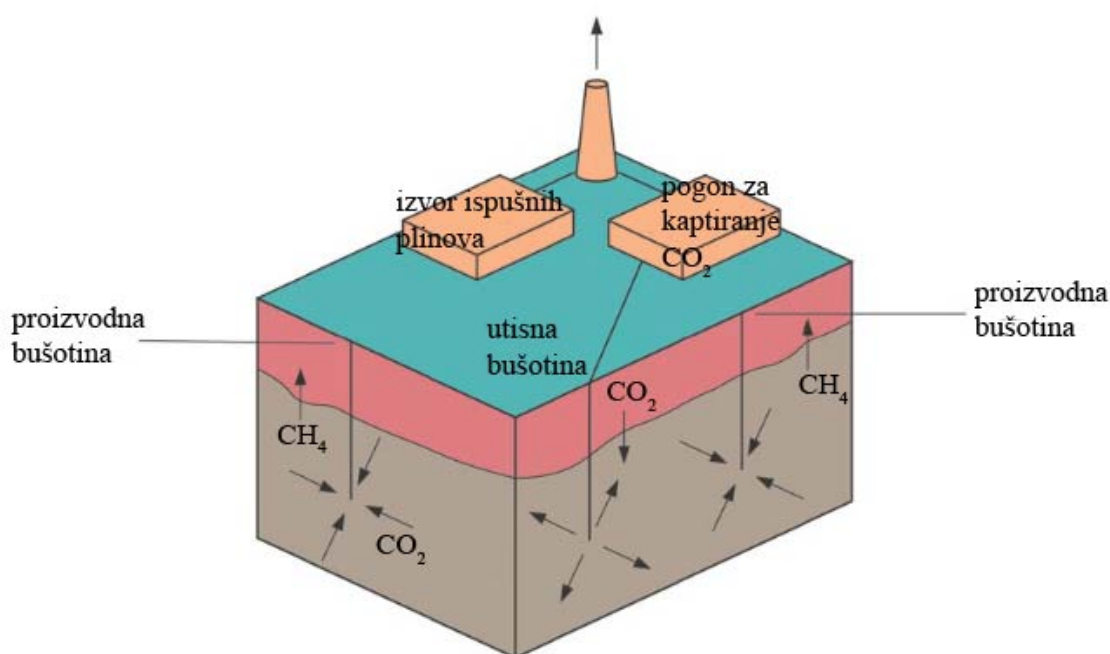
POPIS KORIŠTENIH OZNAKA I ODGOVARAJUĆIH SI JEDINICA

p	tlak	bar
t	temperatura	°C
l	duljina	nm
m	masa	t
V	volumen	m^3
G_{CO_2}	kapacitet uskladištenja CO ₂	t
A	površina	m^2
h_g	debljina ugljenog sloja	m
$C_{s,max}$	maksimalni kapacitet uskladištenja CO ₂ za jedinični volumen <i>in situ</i>	1
ρ_{CO_2std}	gustoća CO ₂ u ležišnim uvjetima	t/m^3
E_{coal}	faktor učinkovitosti uskladištenja za ugljen	1
$E_{An/At}$	efektivna površina ležišta	1
$E_{hn/hg}$	efektivna debljina ležišta	1
E_A	faktor površinskog obuhvata	1
E_L	faktor vertikalnog obuhvata	1
E_g	faktor gravitacijskog obuhvata	1
E_d	faktor mikroskopskog obuhvata	1
s	koeficijent volumnog širenja	-

1. UVOD

Današnji način života gotovo u cijelosti počiva na upotrebi energenata, posebice fosilnih goriva. Uzimajući u obzir nepovoljan utjecaj nusprodukata njihove upotrebe na okoliš i sve veće restrikcije količina ispušnih plinova, potaknuti smo sve više usmjeravati se k alternativnim izvorima energije, čim racionalnijem korištenju ili umanjivanju štetnih učinaka izgaranja fosilnih goriva. Od svih štetnih plinova koji su nusprodukt ljudske aktivnosti, emisije ugljičnog dioksida daleko su veće od ostalih, zbog čega je na njemu najveći fokus.

Razvijeno je više metoda njegovog kaptiranja i ponovne upotrebe čime se velik dio ispuštenog CO₂ na određenim izvorima umanjio ili čak sveo na minimum. Međutim, nije moguće iskoristiti sve količine CO₂ koje se ispuštaju na svim izvorima. Stoga je rješenje njegovo trajno skladištenje u duboko podzemlje i sprječavanje doticaja s atmosferom i vodonosnicima s pitkom vodom, tzv. geološko skladištenje ugljikova dioksida. Jedno od takvih rješenja je njegovo utiskivanje u nekonvencionalna ležišta ugljena zasićena metanom, pri čemu CO₂ ima ulogu u povećanju iscrpka metana, istovremeno se adsorbirajući na ugljen gdje biva trajno zadržan (Slika 1-1).

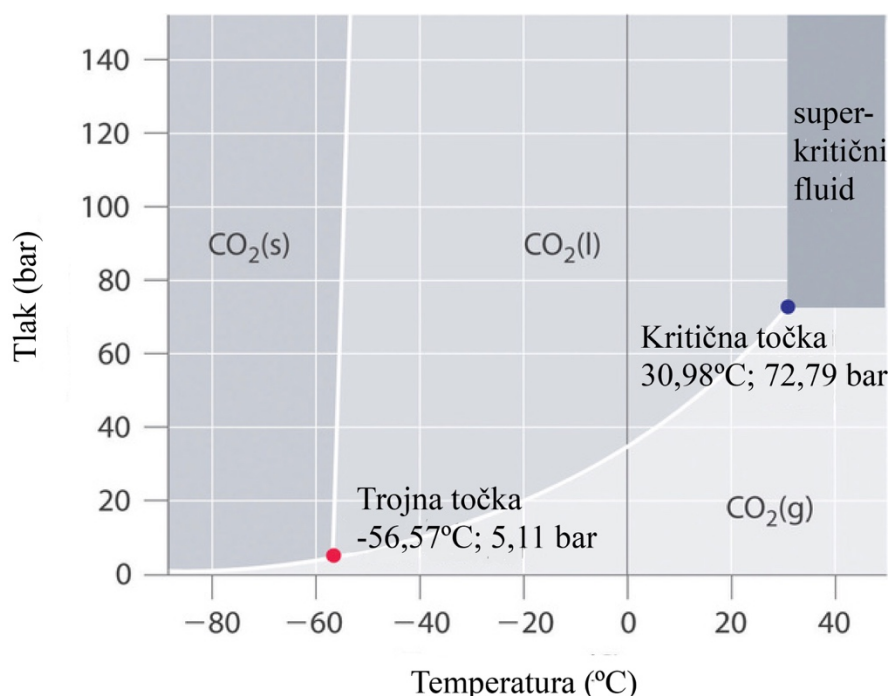


Slika 1-1. Shematski prikaz crpljenja metana iz slojeva ugljena utiskivanjem i skladištenjem ugljičnog dioksida (Sloss, 2015)

Na ovaj način iscrpak metana može se povećati i do 90% (Sloss, 2015). Sadržaj ugljičnog dioksida u volatilnoj komponenti ugljena, ovisno o vrsti ugljena, varira između 0 i 99%, što djelomično daje odgovor na pitanje o mogućnosti njegovog trajnog uskladištenja u ležištu kroz značajan geološki period (White et al., 2004).

Potencijalna ležišta ugljena moraju zadovoljiti nekoliko početnih uvjeta kao što su odgovarajuća dubina zalijeganja, neisplativost eksploatacije prema trenutnim ekonomskim kriterijima, petrografski sastav i lokacija (blizina izvora CO₂). Kako bi se zadovoljio kriterij maksimalne moguće količine uskladištenog CO₂ u formaciji, potrebno je postići uvjete u kojima ima najveću moguću gustoću, tj. superkritične uvjete (temperatura iznad 30,98°C i tlak iznad 72,79 bar, vidi sliku 1-2.).

Uzimajući u obzir prosječne geotermalne i tlačne gradijente u sedimentnim bazenima, najmanja dubina na kojoj će CO₂ egzistirati u superkritičnom stanju je 750 m te ta dubina predstavlja gornju granicu za ležišta koja ulaze u razmatranje za ovakvu primjenu (Mazzotti et al., 2009). S druge strane, na ovaj način metan nije moguće crpiti dublje od 1500 m zbog zatvaranja pora uzrokovano višim stupnjem kompakcije i bubrenjem krutog matriksa uslijed utiskivanja plina ili smjese plinova (Goodman et al., 2011).



Slika 1-2. Fazni dijagram CO₂. Kritična točka predstavlja najnižu vrijednost tlaka i temperature u kojem će CO₂ egzistirati u superkritičnom stanju (prema

[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_General_Chemistry_\(Petrucci_et_al.\)/12%3A_Intermolecular_Forces%3A_Liquids_And_Solids/12.4%3A_Phase_Diagrams](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_General_Chemistry_(Petrucci_et_al.)/12%3A_Intermolecular_Forces%3A_Liquids_And_Solids/12.4%3A_Phase_Diagrams))

2. PODRIJETLO METANA U UGLJENU

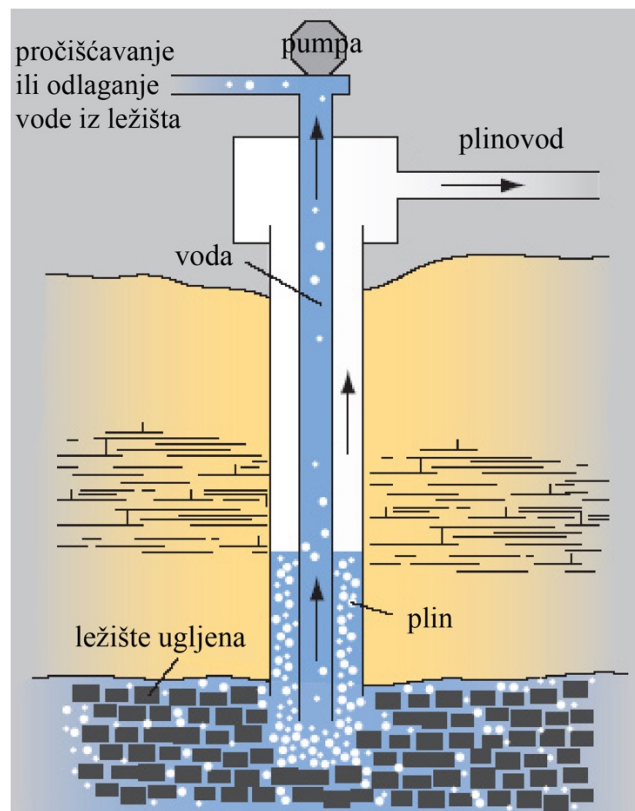
Metan u slojevima ugljena jedan je od nekonvencionalnih energetske resursa, a u zadnjih par desetljeća veliki je fokus na istraživanjima metoda njegova optimalnog iskorištavanja. Od prirodnog plina u naftnim i plinskim ležištima razlikuje se po nekim geokemijskim karakteristikama, primjerice izotopnom sastavu, s obzirom da potječu od različite ishodišne tvari i stvoreni su pri bitno drugačijim uvjetima okoline. Metan se u ugljenim slojevima nalazi adsorbiran na površini ugljena i u tom smislu ugljen je i matična i kolektorska stijena. Formiran je raznim biokemijskim i geokemijskim procesima od stvaranja tresetišta pa do dan danas.

Song et al. (2012) su metan nastao u ugljenu podijelili na biogeni, koji je produkt aktivnosti aerobnih i anaerobnih mikroorganizama, metan nastao termalnom razgradnjom i izmjenom organske tvari te metan kombiniranog podrijetla, oslanjajući se na podjelu prirodnog plina na biogeni i termalni. Razmjerno plitko pri površini, većinu biokemijskih procesa vrše aerobni mikroorganizmi, a kako tresetište zaliježe sve dublje i smanjuje se koncentracija kisika, veći je utjecaj anaerobnih mikroorganizama.

Biogeni plin, osim što nastaje u ranijoj fazi posredstvom mikroorganizama, može biti generiran i u kasnijim fazama pougljenjivanja. Razlog tome je što se pri lokalnom izdizanju ugljenih naslaga uslijed geodinamičkih procesa ponovno ostvaruju povoljni uvjeti temperature i tlaka za životnu aktivnost aerobnih i anaerobnih organizama, no stvaranju istih uvjeta može doprinijeti i npr. kontakt s podzemnom vodom zasićenom kisikom (Rice, 1993). Ukupna količina metana prisutnog u ležištu ugljena rezultat je trajanja pojedinih stadija pougljenjivanja i ležišnih uvjeta i njihove izmjene. Primjerice, u početnom stadiju razgradnje istaloženi organski materijal većim je dijelom zasićen vodom. Metan nastao u toj fazi (posredstvom mikroorganizama) otopljen je u vodi koja ispunjava pore, a postupnim dubljim zalijeganjem i porastom stupnja kompakcije ta voda biva istisnuta iz naslaga te se metan neće vezati na ugljen u značajnim količinama (Song et al., 2012). Svaka od ovih teorija i modela nastanka metana u ugljenu može se potkrijepiti rezultatima analiza stabilnih izotopa ugljika i vodika koje, za pojedini ugljeni bazen, mogu dati velik broj podataka o nastanku samog bazena (Thakur et al., 2014). Prema tome, za nastanak značajnijeg ležišta uvjeti u okolišu moraju biti povoljni i za metanogenezu i za trajnu adsorpciju metana na površinu ugljena.

3. CRPLJENJE METANA IZ SLOJEVA UGLJENA

Primarne metode pridobivanja metana iz ugljenih slojeva temelje se na snižavanju tlaka u ležištu odvodnjavanjem i otplinjavanjem kao što je ilustrirano slikom 3-1., što daje iscrpak od 20 do 60%, dok ostatak zaostaje u mikroporama ugljena. Dodatno, sekundarno povećanje iscrpka utiskivanjem plina ili smjese plinova moguće je u određenim ugljenim bazenima, a perspektivnost, odnosno efikasnost takvog postupka ovisi o više faktora (Goodman et al., 2011).



Slika 3-1. Pojednostavljeni prikaz procesa primarnog pridobivanja metana iz slojeva ugljena

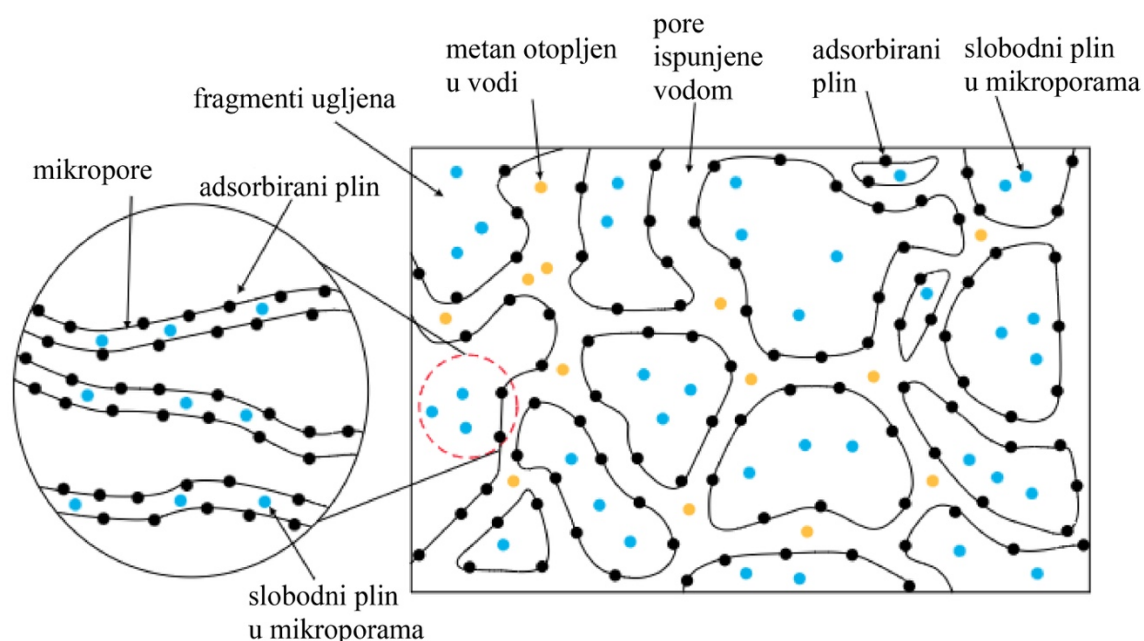
(https://serc.carleton.edu/research_education/nativelands/crow/coalbedmethane.html)

Prije svega, uvjet za odabir ležišta ugljena za uskladištenje CO₂ je postojanje krovine koja je nepropusna i koja će izdržati visoke tlakove uslijed utiskivanja plina ili smjese plinova. Kako bi se definirao potencijal ugljenog bazena za trajno skladištenje CO₂, potrebno je utvrditi utjecaj petrografskog sastava ugljena i vlage koju sadrži na proces adsorpcije metana (Clarkson & Bustin, 1999). Iako se podrazumijeva da CO₂ općenito ima afinitet za ugljen i da će se na njega adsorbirati, taj se proces neće uvijek odvijati u istoj mjeri. Svako ležište ugljena razlikuje se po sastavu ugljena, sadržaju vlage, dubini zalijeganja (što diktira tlak i

temperaturu) i ostalim geološkim i hidrogeološkim uvjetima. Slijedom navedenog, uz pomoć podataka dostupnih iz prijašnjih istraživanja i *in situ* ispitivanja, potrebno je izraditi reprezentativan laboratorijski model koji će što preciznije odgovarati uvjetima u podzemlju kako bi se definirao odgovarajući pristup i približno kvantificirale količine pridobivog metana i uskladištenog ugljičnog dioksida (Mazzotti et al, 2009).

4. POROZNOST UGLJENA I VAŽNOST NJENOG ODREĐIVANJA

Kako bi se pristupilo procjeni sadržaja pridobivog metana iz ugljena kao i maksimalnom kapacitetu uskladištenja ugljičnog dioksida nužno je razumjeti na kojim mehanizmima počivaju procesi kojim se plinovi vežu na sam ugljen. Metan se u ugljenu može nalaziti kao otopljen u slojnoj vodi, kao slobodan plin ili adsorbiran na njegovoj unutrašnjoj površini (u porama).



Slika 4-1. Metan u ugljenu (<https://www.hindawi.com/journals/geofluids/2018/5169010/>)

Ugljen karakterizira izrazita poroznost, a ona ovisi o procesima u njegovom formiranju. Većina pora nastala je devolatilizacijom (otplinjavanjem) ugljena i uslijed postojanja određenih tekućih ili plinovitih frakcija koje su ostale zarobljene u njegovom matriksu kao izdvojene faze. Ovisno o vrsti ugljena i uvjetima u ležištu, distribucija veličine pora je različita, a njihove veličine uglavnom imaju vrlo veliki raspon. Cui et al. (2004) su, s obzirom na dimenzije, pore podijelili u makropore s promjerom >50 nm, mezopore s

promjerom između 2 i 50 nm te mikropore s promjerom <2 nm, dok u stvarnosti veličina mikropora u ugljenu uglavnom varira između 0,5 i 1 nm. Mikropore su najvažnije jer su molekule plina uglavnom adsorbirane na njihovoj unutrašnjoj površini, dok se kroz mezo- i makropore odvija difuzija plinova.

U svrhu procjene količine metana i kapaciteta uskladištenja ugljičnog dioksida, od velike je važnosti što preciznije karakterizirati poroznost kako bi odabrali optimalan model na kojem će se bazirati ispitivanja.

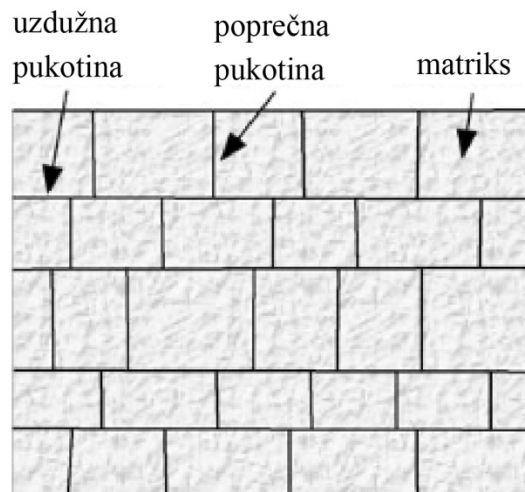
Razvijene su mnoge metode porozimetrije i svaka daje drugačije rezultate. Poroznost se najčešće određuje pomoću fluida koji gotovo u cijelosti zauzima volumen određene vrste pore. Jedna od metoda je porozimetrija helijem i živom. Primjerice, helij zbog vrlo malog atomskog radijusa ispunjava mikropore (osim onih dublje u matriksu), dok živa ispunjava makropore te se uz pomoć podataka o njihovim gustoćama pri *in situ* temperaturi empirijskim jednadžbama može dobro aproksimirati volumen pora u ugljenu, što je bitno za određivanje kapaciteta uskladištenja CO₂ i ostalih parametara (White et al., 2004).

5. PREFERENCIJALNA ADSORPCIJA PLINOVA NA UGLJEN

Uobičajeno crpljenje metana iz slojeva ugljena bazira se na dva glavna mehanizma: smanjenju tlaka u ležištu crpljenjem slojne vode i smanjenju parcijalnog tlaka utiskivanjem inertnog plina u ležište (Godec et al., 2014).

Mehanizam na kojem počiva povećanje iscrpka metana je desorpcija metana s površine ugljena i na njegovo mjesto vezanje ugljičnog dioksida (nerijetko u kombinaciji s dušikom što će biti opisano u poglavlju 7). Desorbirani metan difuzijom napušta pore krećući se kroz pukotine i prsline prema proizvodnoj bušotini, te je stoga potrebno što detaljnije utvrditi pružanje i općenito prostorni raspored tih sustava pukotina i pora.

Kad se ležište ugljena promatra u cjelini ono je heterogeno zbog postojanja većih i manjih pukotinskih sustava, prirodnih ili nastalih pod vanjskim utjecajima. Širina i kontinuiranost pukotina ovisi o režimima naprezanja i podzemnoj vodi. Poprečne pukotine (*butt cleats*) uglavnom su manje kontinuirane, dok su uzdužne pukotine (*face cleats*) kontinuirane i imaju veću propusnost (slika 5-1.).



Slika 5-1. Glavni pukotinski sustavi u naslagama ugljena (Cui et al., 2004)

Preferencijalnu adsorpciju uvjetuju razni kemijski i fizički faktori kao što su struktura i dimenzije pora i relativna dimenzija molekula plina (adsorbata). Atomi i molekule na površini ugljena nisu potpuno okruženi drugim atomima i molekulama kao što je to slučaj u unutrašnjosti (matriksu). Ti atomi i molekule imaju višak potencijalne energije i time veliki afinitet za adsorpciju drugih spojeva čime tu energiju smanjuju na minimum i tako postižu stabilnije stanje (Cui et al., 2004). U mikroporama je udaljenost između stijenki pora manja, posljedično tome kumulativno raste ukupna energija površine pa su i interakcije površine i molekula plina intenzivnije (Cui et al., 2004).

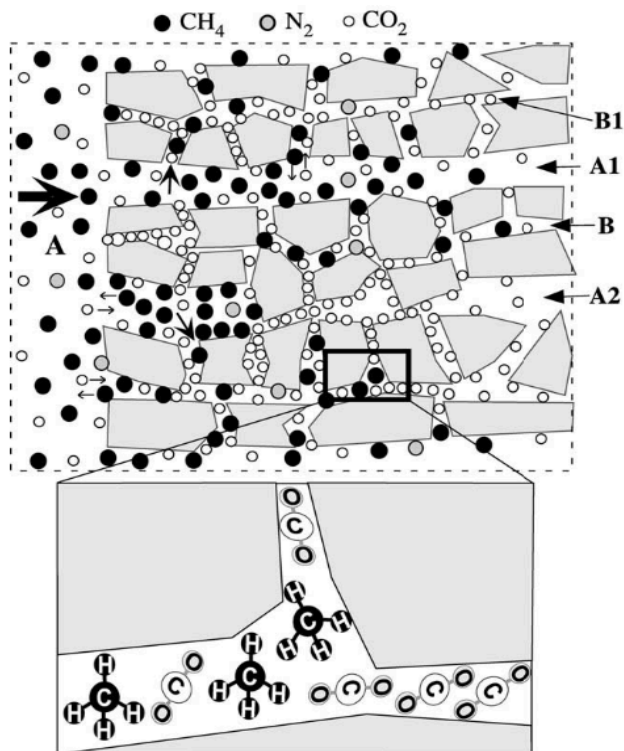
Ugljični dioksid zbog svojih kemijsko-fizičkih karakteristika ima veću energiju adsorpcije (tvori stabilniji kompleks s površinom ugljena) od metana, pa će se prema tome najspremnije adsorbirati na površinu ugljena, pritom potiskujući metan. Energija adsorpcije molekula bilo kojeg plina maksimalnu vrijednost poprima u mikroporama čiji su polumjeri najbliži vrijednosti njihovog kinetičkog promjera (Cui et al., 2004).

Kinetički (efektivni) promjer određuje afinitet određene molekule za interakcije s drugim molekulama, te se može opisati kao djelokrug njenog reaktivnog polja. Što je promjer molekule manji, to će vjerojatnost sudara s drugim molekulama plina biti manja, a sitne pore i prsline adsorbenta bit će joj dostupnije.

5.1 Difuzija plinova kroz ležište ugljena

Kao što je već spomenuto, desorbirani metan napušta mikropore i difuzijom se kreće prema makroporama kuda ulazi u puno šire pukotine i prsline kojima će se, zajedno sa slojnom vodom kretati prema proizvodnoj bušotini.

Generalizirani model distribucije različitih veličina pora i sukladno tome mehanizama protoka i adsorpcije plinova u heterogenom ugljenom matriksu prikazan je na slici 5-2. Na slici se vidi da je u većim porama ukupna površina, a s time i energija površine, manja. U većim porama plinovi se uglavnom nalaze otopljeni u vodi, samo u manjoj, zanemarivoj mjeri adsorbirani su zbog manje energije površine (veće udaljenosti između stijenki pora). Sužavanjem pora povećava se energija površine a time i adsorpcijski potencijal. U najmanje pore može ući jedino CO₂ zbog malog kinetičkog promjera molekule, gdje će se i adsorbirati. Uz to, CO₂ je i linearna molekula što poboljšava njegovu difuzivnost kroz uske prostore (Cui et al., 2004). Gibanje plinova kroz ovakav medij, a ovisno o dimenzijama pora, za praktične svrhe opisuje se Darcyjevim i Fickeovim zakonima koji omogućuju odredbu propusnosti ugljena koja je najvažniji faktor za povećanje iscrpka metana (White et al., 2004).



Slika 5-2. Difuzija i adsorpcija plinova u heterogenom matriksu ugljena (Cui et al., 2004)

A označava makroporu, A1 mezopore, A2 vrlo uske mezopore, B mikropore, a B1 ultramikropore (<1 nm).

6. RAČUNANJE KAPACITETA USKLADIŠTENJA CO₂

Goodman et al. (2011) u svom radu iznijeli su jednadžbu za volumetrijsko određivanje kapaciteta uskladištenja CO₂ u ugljenim slojevima:

$$G_{CO_2} = Ah_g C_{s,max} \rho_{CO_2std} E_{coal} \quad (6-1)$$

gdje je A površina ugljenog sloja, h_g debljina ugljenog sloja, $C_{s,max}$ maksimalni kapacitet uskladištenja CO₂ *in situ*, dobiven pomoću Langmuirove izoterme za referentni volumen (maksimalni volumen CO₂ koji se može adsorbirati po jediničnom volumenu ugljena *in situ*), ρ_{CO_2std} gustoća CO₂ u ležišnim uvjetima, a E_{coal} faktor učinkovitosti uskladištenja za ugljen. Pojam faktora učinkovitosti uskladištenja uzima u obzir geološke uvjete očekivane u ležištu, a koji utječu na proces uskladištenja CO₂.

Goodman et al. (2011) faktor učinkovitosti definirali su jednadžbom:

$$E_{coal} = E_{An/At} E_{hn/hg} E_A E_L E_g E_d \quad (6-2)$$

gdje je $E_{An/At}$ definiran kao omjer neto i bruto površine ležišta, tj. on govori koliki postotak ležišta se odnosi na sam ugljen, maksimalnu vrijednost poprima ukoliko je sloj kontinuiran. $E_{hn/hg}$ (omjer neto i bruto debljine) uzima u obzir efektivnu debljinu ležišta, odnosno samo onaj dio debljine ležišta u kojem se nalazi ugljen. E_A (faktor površinskog obuhvata) uzima u obzir dio površine ležišta oko utisne bušotine koja će biti u kontaktu s CO₂. Ovaj faktor ovisi o heterogenosti i propusnosti ležišta, primjerice izrazito rasjednuto ležište imat će nizak E_A . E_L (faktor vertikalnog obuhvata) se odnosi na isto, samo što razmatra debljinu naslaga čiji će volumen biti u kontaktu s CO₂, a uvelike je uvjetovan pružanjem i širinom pukotinskih sustava u ležištu. E_g je faktor gravitacijskog obuhvata, a uzima u obzir razlike u gustoći između CO₂ i slojne vode, uslijed čega CO₂ kao manje gusta faza ima tendenciju migracije prema površini. Ovaj faktor karakterizira odnos debljine koja će doći u kontakt s CO₂ i ukupne debljine ležišta. E_d (faktor mikroskopskog obuhvata) odražava očekivani stupanj zasićenja ugljena u ležištu u odnosu na teoretski maksimalni dobiven iz Langmuirove izoterme (Goodman et al., 2011).

7. ADSORPCIJSKE IZOTERME

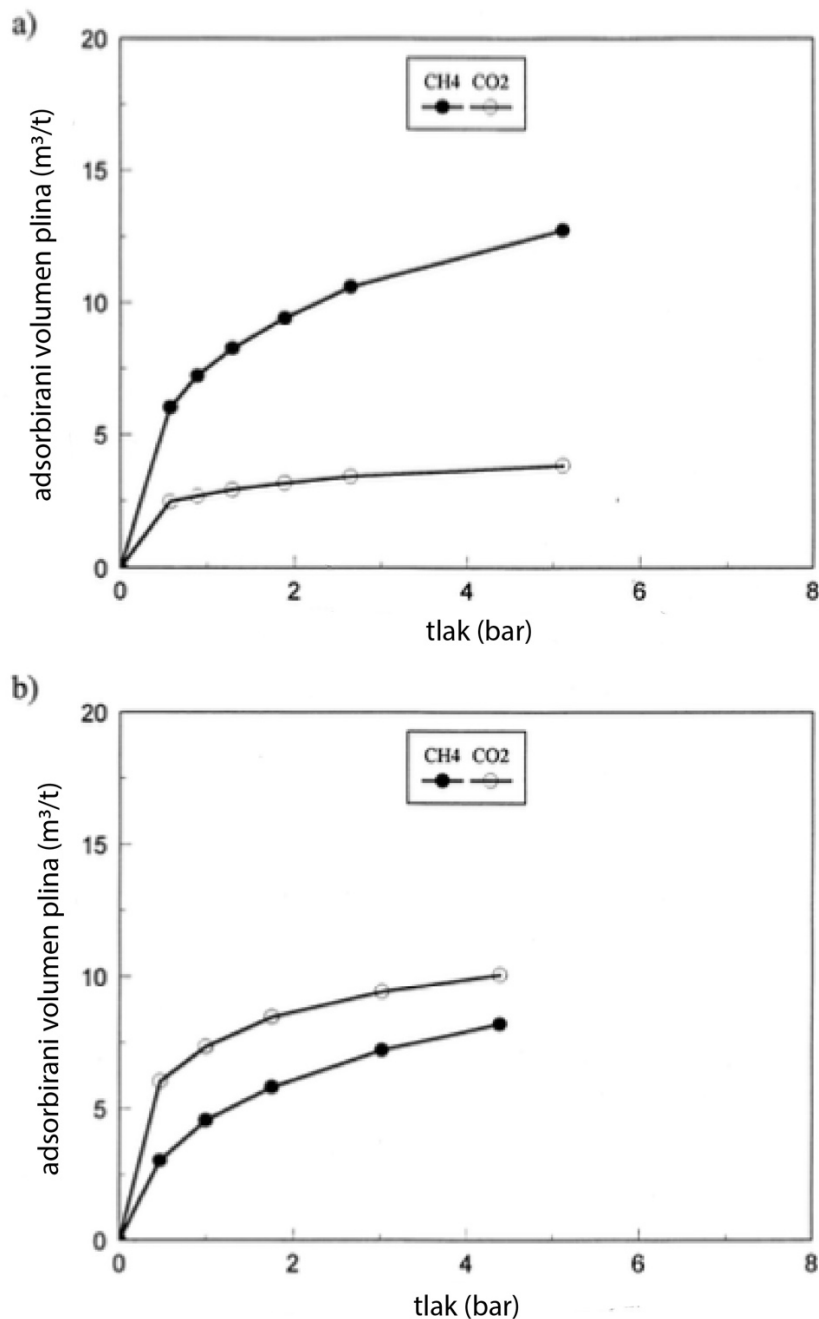
Direktne (volumetrijske i gravimetrijske) metode ispitivanja adsorpcijskog potencijala izvode se na smrvljenim uzorcima ugljena, a postupci se ponavljaju više puta i to za cijeli niz tlakova i temperatura koje se može očekivati u ležištu (White et al., 2004). Kod određivanja količine adsorpcije, u komoru se uvodi plin koji će se vezati na uzorak. Tek kad tlak u komori bude konstantan dva sata, uzorak je spreman za mjerenje, a dobiveni podatak je količina plina koja nije adsorbirana. Uz ovaj podatak, korekcijom s poroznošću određenom npr. helijem dobije se teoretska količina adsorbiranog plina. Postupak je sličan i za određivanje količine desorbiranog plina (Clarkson & Bustin, 1999). Na ovaj način dobiveni podaci koriste se za dobivanje adsorpcijskih izoterma. Adsorpcijske izoterme prikazuju ovisnost volumena plina o njegovom tlaku pri konstantnoj temperaturi, odnosno govore koliko je određeni plin sklon desorpciji ili adsorpciji.

7.1 Langmuirova izoterma

Kod procjene kapaciteta desorbiranog i adsorbiranog plina u mikroporoznom mediju, najkvalitetniji podaci dobiju se prema uopćenom modelu- Langmuirovoj izoterma. Langmuirova izoterma primjenjuje se uz pretpostavku da su sve površine adsorbenta ravne, da su sva adsorpcijska mjesta energetska jednaka i da među plinovitim fazama u sustavu nema međusobne interakcije. Određivanje adsorpcijske izoterme vrši se na uzorku u kojem su adsorbirani i slobodni plin u ravnotežnom stanju. Drugim riječima u fokusu su samo interakcije između molekule koje se adsorbira i površine na koju će se adsorbirati. Ispitivanjima se treba obuhvatiti širok raspon tlakova i temperatura koje se može očekivati u ležištu, kao i sadržaja vlage, pepela i maceralnog sastava (Mazzotti et al., 2009). U osnovi Langmuirova izoterma ukazuje na to pri kojim tlakovima će se osloboditi koja količina metana (m^3 po toni ugljena) i sukladno tim podacima treba regulirati tlak u ležištu.

Na slici 7-1. prikazane su adsorpcijske izoterme za smjese plinova: a) 90% CH_4 /10% CO_2 i b) 75% CH_4 /25% CO_2 . Može se zaključiti da se s povećanjem tlaka CO_2 i istovremenim sniženjem tlaka CH_4 pospešuje preferencijalna adsorpcija CO_2 .

Izuzetno je bitno odrediti izoterme za smjese plinova u različitim omjerima, s obzirom da će nam one izravno omogućiti određivanje adsorpcijskih svojstava ugljena te konačno maksimalnog kapaciteta uskladištenja CO₂.

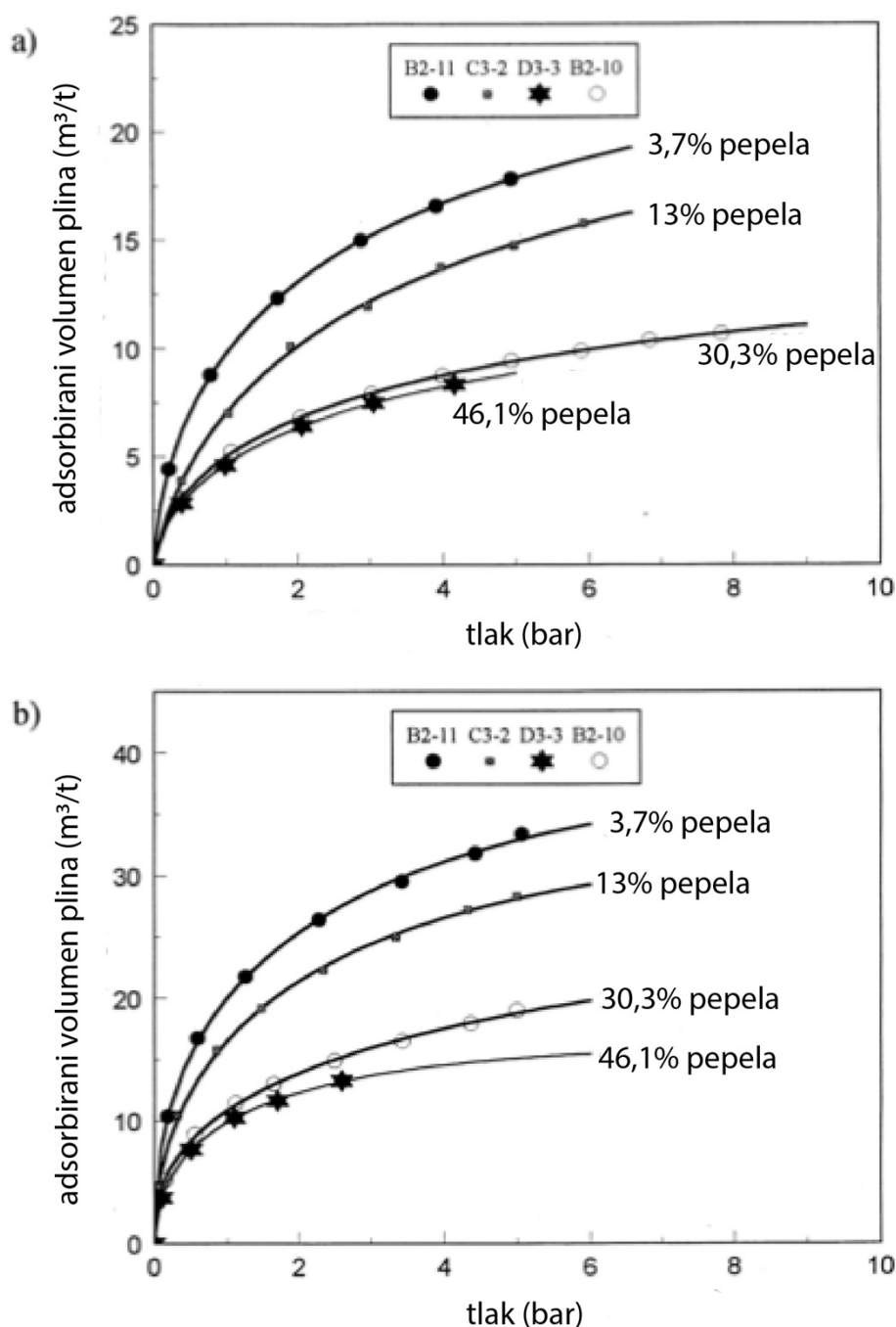


Slika 7-1. Langmuirove izoterme za uzorak ugljena za a) smjesu 90% CH₄/10% CO₂; b) smjesu 75% CH₄/25% CO₂ (Clarkson & Bustin, 1999)

Clarkson & Bustin (1999) istraživali su i utjecaj raznih karakteristika ugljena na adsorpciju plinova, kao što su sadržaj vlage, pepela i maceralnog sastava kako bi pobliže karakterizirali kriterije za određivanje potencijala za iskorištavanje pojedinih ležišta.

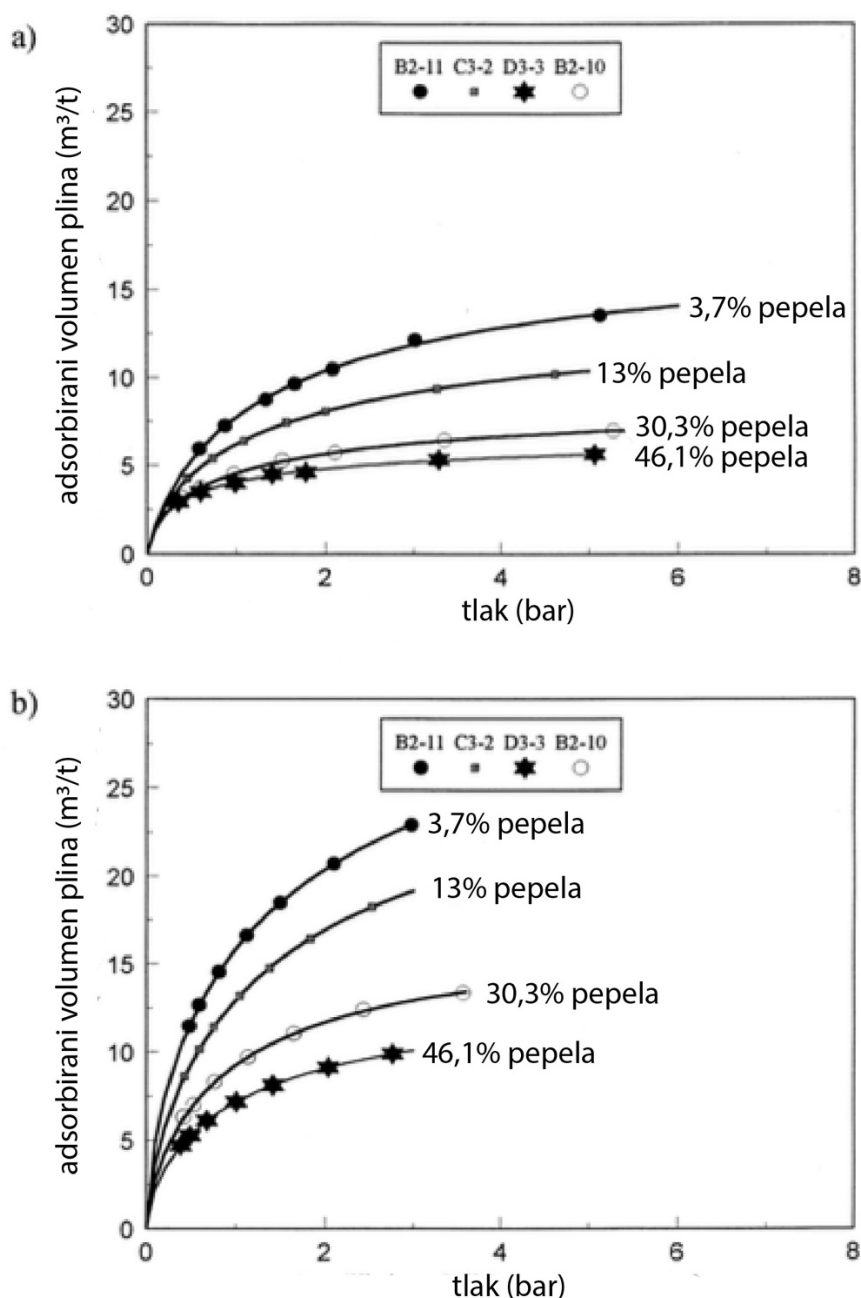
7.2 Utjecaj vlage i pepela

Da se s porastom udjela pepela smanjuje sorpcijski kapacitet ugljena jasno je već i razmatrajući teoretske osnove. Pepeo predstavlja anorgansku (mineralnu) tvar u ugljenu te na svoju površinu neće adsorbirati molekule plina pa je očekivano da se volumen adsorbiranog plina smanjuje s porastom sadržaja pepela. Izoterme za uzorke s različitim sadržajem pepela prikazane su na slici 7-2.



Slika 7-2. Langmuirove izoterme za 4 suha uzorka: a) za CH₄; b) za CO₂. Uz izotermu za svaki uzorak naveden je i udio pepela. (Clarkson & Bustin, 1999)

Osim što se adsorpcijski potencijal ugljena smanjuje s povećanjem sadržaja pepela, na njega negativno utječe i vlaga. Na slici 7-3 prikazane su izoterme za uzorke s istim udjelom pepela kao i na slici 7-2, no u ovom slučaju u ravnoteži s tekućom fazom. Usporedi li se izoterme za uzorak B2-11 pri tlaku od 3 bar (i Figure 1), volumen adsorbiranog CH₄ u suhom veći je za 28% od onog u vlažnom uzorku. Što se tiče CO₂, suhi uzorak adsorbirat će ga 25% više nego onaj vlažni (i Figure 1). Uzimajući navedeno u obzir, može se zaključiti da sadržaj pepela i vlage imaju kumulativan učinak na smanjenje adsorpcije plinova na ugljen.

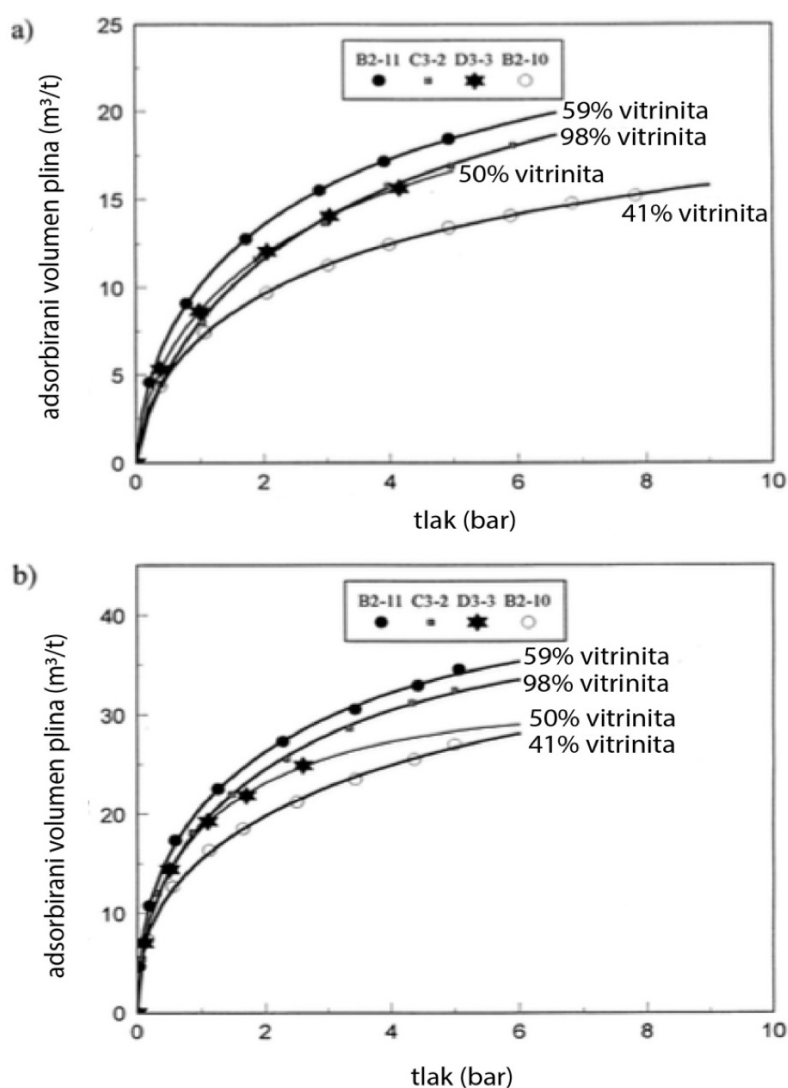


Slika 7-3. Langmuirove izoterme za 4 vlažna uzorka: a) za CH₄; b) za CO₂. Uz izotermu za svaki uzorak naveden je i udio pepela. (Clarkson & Bustin, 1999)

Laboratorijska ispitivanja na vlažnim ugljenima nisu u potpunosti precizna iz razloga što je nemoguće simulirati model u kojem udio vlage u uzorku ostaje konstantan unatoč povećanju tlaka plina, no u kombinaciji s ostalim metodama daje sasvim zadovoljavajuće podatke (Mazzotti et al., 2009).

7.3 Utjecaj maceralnog sastava ugljena

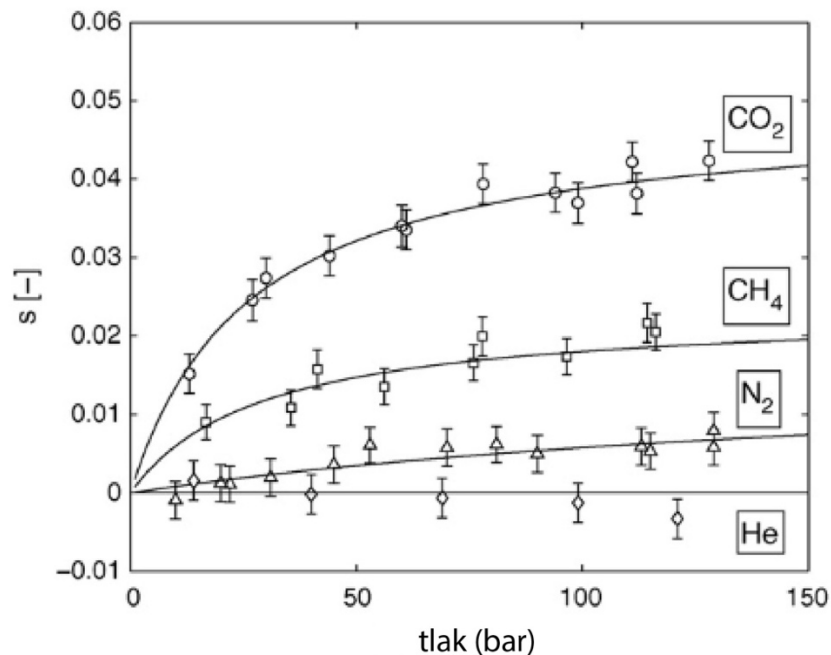
Clarkson & Bustin (1999) navode da su neka istraživanja bila fokusirana na dovođenje u vezu udjela vitrinita s većim adsorpcijskim kapacitetom ugljena. Na slici 7-4. prikazane su adsorpcijske izoterme za iste uzorke prikazane na prethodne dvije slike koje su korigirane za sadržaj pepela koji je za ovu svrhu zanemaren. Prema slici 7-4., uzorak s najvećim adsorpcijskim kapacitetom nema najviši udio vitrinita, već približno srednju vrijednost, te nije moguće utvrditi jasnu vezu udjela vitrinita i kapaciteta sorpcije.



Slika 7-4. Langmuirove izoterme za uzorke s različitim udjelima vitrinitne komponente za a) CH₄; b) CO₂ (Clarkson & Bustin, 1999)

8. BUBRENJE I REVERZIBILNOST PROCESA

Jedna od pojava koja se događa u ugljenu je njegovo bubrenje, opisano koeficijentom volumnog širenja s [-] koji se definira kao omjer volumne promjene (ΔV) i početnog volumena uzorka (V_0) (Mazzotti et al., 2009). S povećanjem količine adsorbirane tvari na unutarnjoj površini ugljena, sve više molekula će prodrijeti u strukturu matriksa i uzrokovati njegovo volumno širenje i to u puno većoj mjeri u smjeru okomitom na pružanje slojeva nego paralelno s njima. Ugljični dioksid uzrokuje najveće bubrenje, zatim metan pa dušik, dok helij ne uzrokuje volumne promjene jer se ne adsorbira na ugljen (Slika 7-1). Prema tome, adsorpcija CO_2 na mjesto CH_4 uzrokuje bubrenje, dok adsorpcija N_2 umjesto CH_4 uzrokuje komprimiranje (Mazzotti et al., 2009).



Slika 8-1. Bubrenje matriksa ugljena kao funkcija tlaka plina (CO_2 , CH_4 , N_2 i He) pri 45°C (Mazzotti et al., 2009)

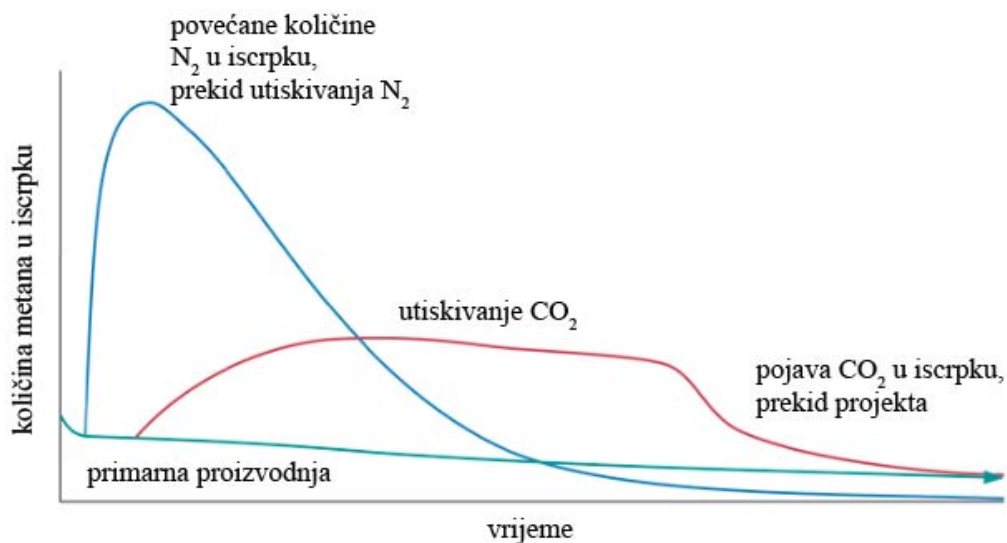
Uzimajući u obzir da se CO_2 u puno većoj mjeri veže na ugljen od metana te zbog svog sorpcijskog afiniteta i manjeg kinetičkog promjera molekule ulazi i u najmanje pore i prodire u strukturu matriksa, ugljen počinje bubriti. Bubrenjem krutog matriksa sužiti će se pukotinski prostori kroz koje se plinovi kreću prema proizvodnoj bušotini što će rezultirati smanjenjem propusnosti ugljena i posljedično sniziti iscrpak metana, no volumne promjene u ugljenu su reverzibilne i razvijene su metode njihovog reguliranja.

Mazzotti i suradnici (2009) navode da, osim što smanjuje propusnost, adsorpcija CO₂ u matriks može utjecati na promjene njegovih mehaničkih svojstava i na taj način ugroziti stabilnost ležišta i umanjiti mogućnost trajnog skladištenja CO₂. S druge strane, tlak u ležištu ne smije se previše smanjiti iz razloga što može doći do povećanja efektivnog tlaka i zatvaranja pukotinskih sustava (Cui et al., 2004).

Zbog navedenih poteškoća koje nastaju kao posljedica bubrenja, utiskivanje čistog CO₂ nije uvijek optimalna metoda iskorištavanja ležišta. Dušik, kao inertan plin niske viskoznosti smanjuje parcijalni tlak CH₄ bez gubitka ukupnog tlaka u ležištu i istovremeno uzrokuje skupljanje matriksa ugljena (White et al., 2004). Istiskivanjem metana dušikom snizuje se njegov parcijalni tlak što remeti ravnotežu u tom dijelu ležišta zbog čega se povećava njegova difuzija prema proizvodnoj bušotini. Kod metode utiskivanja N₂ treba pažljivo kontrolirati utisni tlak kako se ne bi povećao udio dušika u iscrpku što uvelike onečišćuje dobiveni CH₄ i poskupljuje cijeli proces (Sloss, 2015).

White et al. (2004) navode da je vrlo zadovoljavajuća metoda istovremenog utiskivanja N₂ i CO₂ u različitim omjerima ovisno o karakteristikama ležišta. Pritom će pojave bubrenja i komprimiranja ugljenog matriksa biti relativno istovremene, a N₂ se neće pojavljivati u iscrpku u većim koncentracijama. Jedan od najvažnijih segmenata uspješnosti projekta jest odabran optimalan omjer plinova u smjesi koja će najbolje održavati balans između bubrenja i kontrakcije ili periodično utiskivati N₂ i CO₂.

Jedna od uspješnih metoda je i utiskivanje čistog N₂ u prvoj, a CO₂ u drugoj fazi procesa (Slika 8-2). Utiskivanjem N₂ inicijalna propusnost povećava se zbog komprimiranja ugljena, a indikacija za potrebno smanjenje tlaka N₂ njegova je prekomjerna pojava u iscrpku. Utisni tlak CO₂ se održava približno konstantnim, tek uz manje varijacije ovisno o povećanoj ili smanjenoj propusnosti. Konačno, pojavom CO₂ u iscrpku u većim količinama, što znači da su svi raspoloživi adsorpcijski kapaciteti popunjeni, projekt se u potpunosti zaustavlja (Sloss, 2015).



Slika 8-2. Jedna od metoda za regulaciju propusnosti ugljena na temelju promjena volumnih udjela utisnih plinova i metana (Sloss, 2015)

9. PILOT PROJEKTI

Iako je utiskivanje CO_2 u svrhu trajnog skladištenja i povećanja iscrpka CH_4 iz slojeva ugljena relativno nova metoda, provedeno je nekoliko vrlo uspješnih projekata diljem svijeta. Kriterij za uspješnost projekta su količina uskladištenog CO_2 i iscrpljenog CH_4 .

Prvi projekt crpljenja CH_4 iz slojeva ugljena pomoću utiskivanja plina izvršen je od strane tvrtke BP-Amoco u prosincu 1993. u jedinici Tiffany, sjeverozapadnom dijelu bazena San Juan (SAD). Kao utisni plin u početku je korišten N_2 . Prije utiskivanja, odnosno primarnim metodama crpljenja, dnevna proizvodnja plina bila je između 5,66 i 7,08 milijuna kubičnih metara. Mjesec dana nakon početka utiskivanja N_2 , proizvodnja je porasla na 39,64 milijuna m^3 po danu te je u razdoblju od godine dana ostala približno tolika. Prosječan iscrpak CH_4 je na ovaj način povećan za čak 5 puta u odnosu na primarne metode, no pokazalo se da je sadržaj N_2 u iscrpku i do 18%, čije izdvajanje iz crpljene smjese plinova predstavlja znatne troškove (White et al., 2004).

Prvi pilot projekt utiskivanja CO_2 u slojeve ugljena započeo je 1995. također u bazenu San Juan, u sjevernom dijelu, u jedinici Allison. Tijekom 5 godina, količine injektiranog CO_2 bile su smanjivane i povećavane u velikim rasponima, a ovisno o trenutačnom stupnju propusnosti. Utiskivanje CO_2 zaustavljeno je 2001. Utvrđeno je da je iscrpak CH_4 povećan

s prvotnih 77% na 95%, a uskladišteno je ukupno 277 000 tona CO₂. Kad je uračunata i količina CO₂ koja se pojavila u iscrpku, dakle nije bila uskladištena, došlo se do zaključka da su za svaki proizvedeni mol CH₄ uskladištena 3 mola CO₂ (Reeves, 2003).

Na lokalitetu Pump Canyon također u bazenu San Juan, 2000. godine započelo je utiskivanje CO₂ u svrhu karakterizacije protoka plina kroz ugljen. Preliminarnom studijom predviđeno je da je pojava bubrenja i smanjenja propusnosti uglavnom lokalizirana na uže područje oko utisne bušotine, a testom je to i potvrđeno. Ustanovili su da je povećan tlak na tom području moguće stabilizirati metodom hidrauličkog frakturiranja, ukoliko se neće oštetiti krovina ležišta, a u 12 mjeseci uskladišteno je 167 000 tona CO₂ (Sloss, 2015).

Općenito su projekti koji su polučili pozitivne rezultate ograničeni na američke ugljene, s obzirom da su njihova ležišta najveća, najbogatija metanom i relativno su dobro propusna. Neki projekti u SAD-u i Kini izvođeni su samo s jednom bušotinom (kojom se i utiskuje i crpi) te se nisu pokazali uspješnima, no podaci iz njih korisni su za razumijevanje pojave bubrenja i smanjenja propusnosti oko same utisne bušotine. Brojni manji projekti planirani i izvedeni su i u Poljskoj, Kanadi, Australiji, Nizozemskoj, Japanu...

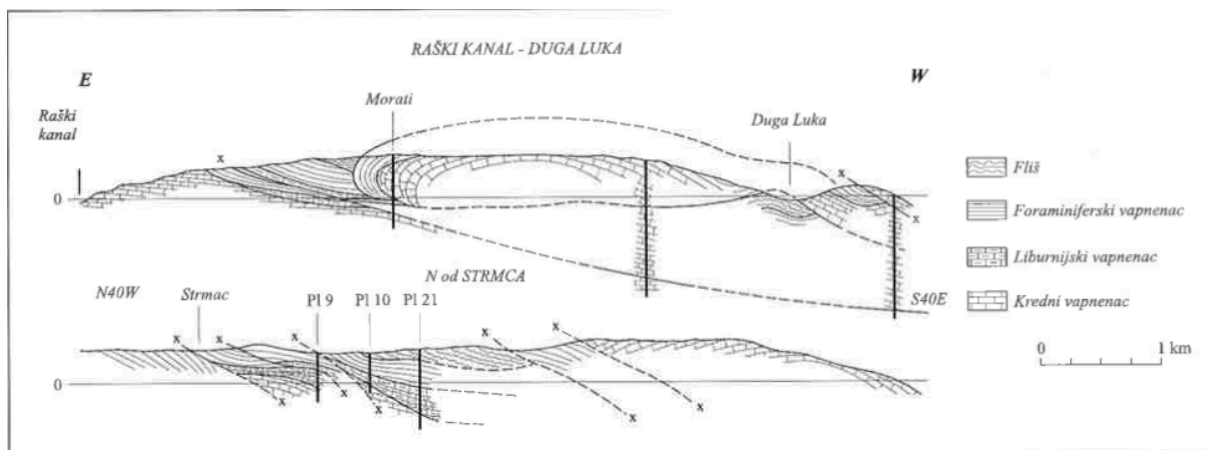
10. POTENCIJAL U LABINSKOM BAZENU

Što se tiče Republike Hrvatske, kao jedino perspektivnije područje navodi se Labinski ugljeni bazen. Blizina termoelektrane Plomin i planirani projekt izgradnje novog modernog pogona koji će imati sustav za izdvajanje CO₂ iz ispušnih plinova prvi su faktor za razmatranje Labinskog bazena kao potencijalnog područja. Prema Analizi koristi i troškova TE Plomin C, godišnje emisije CO₂ iznosile bi oko 2,6 milijuna tona, što je značajna količina uzimajući u obzir ukupnu brojku od 16,2 milijuna tona koliko je iznosila ukupna emisija CO₂ iz energetske i industrijske izvora u Republici Hrvatskoj 2017. godine (Boromisa et al., 2016).

Koncem 20. stoljeća eksploatacija ležišta ugljena u Labinskom bazenu je potpuno zaustavljena, uslijed nerentabilnosti i visokog sadržaja sumpora.

Prema Marković (2002) bazen obuhvaća područje dugačko 20-ak i široko u rasponu od 2 do 5 km. Utvrđeno je 13 slojeva ugljena vrlo dobre čistoće, a debljine im variraju od 0,8 m pa i do 7 metara, s tim da su jalovi slojevi među njima uglavnom između 1 i 3 m.

S obzirom da je područje tektonski aktivno, za očekivati je da je geološka građa bazena izrazito komplicirana, a dostupni podaci iz bušotina to i potvrđuju.



Slika 10-1. Poprečni profili kroz Labinski bazen (Marković, 2002)

Na poprečnim profilima kroz bazen uočljivo je nekoliko reversnih rasjeda i navlačnih struktura. Iako za veće dubine ne postoji mnogo podataka, realno je za očekivati jednako poremećenu građu duž cijelog bazena. Za pretpostavku uspješnosti projekta, jedan od potrebnih parametara je bolji opis postojanosti i pružanja rasjeda kako bi se moglo utvrditi u kolikoj mjeri strukturalna građa utječe na homogenost i kemijsko-fizikalne karakteristike ležišta.

Klanfar i suradnici (2010) su pomoću Langmuirove izoterme i Kimove empirijske jednadžbe i dostupnih podataka izračunali teoretske količine metana u Labinskim ugljenima, a koje variraju od 9,6 do 11,7 m³/t, dok su kapacitet uskladištenja CO₂ procijenili na 15,6 do 26,5 m³/t ugljena, ovisno o područjima. Ulazni podaci dobiveni su analizama uzoraka ugljena, no bez definiranja detaljnije geološke građe bazena i ležišnih uvjeta nije moguće dobiti precizan pregled sadržaja metana u ugljenu, a time ni kapaciteta uskladištenja ugljičnog dioksida.

11. ZAKLJUČAK

Činjenica je da se rezerve tekućih ugljikovodika iz konvencionalnih ležišta (nafta i prirodni plin) uvelike smanjuju i da globalna energetska održivost uz njihovu upotrebu na današnjem nivou nije moguća. S druge strane, nezamjenjiv su izvor energije za brojne svrhe bez kojih je današnji način života nezamisliv i malo je vjerojatno da će se u bliskoj budućnosti to promijeniti. Upotreba ugljena kao izvora energije jednako je osjetljiva tema. Mnogi stručnjaci zagovaraju tehnologije čistog ugljena koje podrazumijevaju njegovo racionalno korištenje uz minimalno djelovanje na ljude i okoliš, jedna od kojih je i trajno skladištenje ugljičnog dioksida uz pridobivanje metana. Kao što je u prethodnim poglavljima objašnjeno,

kod odabira ležišta ugljena kao odgovarajućeg za ovu svrhu potrebno je definirati cijeli niz čimbenika i raspolagati značajnim financijskim sredstvima. Kako bi se što detaljnije opisala heterogenost ležišta i svojstva ugljena, potrebno je uzeti veliki broj uzoraka na što manjim udaljenostima. Što se tiče izvedbe utisnih bušotina, idealno je raspolagati sa što više njih na što manjim udaljenostima kako bi se pažljivo mogao kontrolirati utisni tlak i propusnost ugljena s ciljem izvršenja projekta u što kraćem roku, no dovodi se u pitanje financijska isplativost takvog rasporeda bušotina. Naravno, sadržaj CH₄ u ugljenu i kapacitet uskladištenja CO₂ moraju biti dovoljno visoki kako bi se osigurala profitabilnost projekta. Bitan segment profitabilnosti su i godišnje kvote emisije CO₂, odnosno cijena emisija CO₂ na tržištu. Njegovim skladištenjem može se izbjeći njihovo premašenje te se neiskorištenim kvotama može i trgovati u Europskom sustavu trgovanja emisijama (EU-ETS). Na kraju, od iznimne je važnosti karakterizacija pokrovnih naslaga, toka podzemne vode kao i utjecaja tektonske aktivnosti o kojima ovisi sigurno i trajno uskladištenje kroz dulji geološki period. Crpljenje metana iz slojeva ugljena uz skladištenje ugljičnog dioksida velik je i zahtjevan zahvat na okoliš, no činjenica je da ima veliki potencijal biti dijelom modela održivijeg upravljanja energentima, koji je u današnje doba nedvojbeno potreban.

12. LITERATURA

12.1 Objavljena literatura

Boromisa, A., Božićević Vrhovčak M., Rogulj, I. (2016). Analiza koristi i troškova TE Plomin C. Društvo za oblikovanje održivoga razvoja, Zagreb, 63 str. (http://s3-eu-west-1.amazonaws.com/zelena-akcija.production/zelena_akcija/document_translations/1014/doc_files/original/CBA_Plomin_C.pdf)

Clarkson, C. R., Bustin, R. M. (2000). Binary gas adsorption/desorption isotherms: effect of moisture and coal composition upon carbon dioxide selectivity over methane. *International Journal of Coal Geology*, 42(4), 241-271.

Cui, X., Bustin, R. M., & Dipple, G. (2004). Selective transport of CO₂, CH₄, and N₂ in coals: insights from modeling of experimental gas adsorption data. *Fuel*, 83(3), 293-303.

Rice, D.D. (1993). Composition and Origins of Coalbed Gas. Law, B.E., Rice, D.D. (ur.): AAPG Studies in Geology No. 38, *Hydrocarbons from Coal*. Denver, Colorado, USA. 159-184

Godec, M., Koperna, G., Gale, J. (2014). CO₂-ECBM: a review of its status and global potential. *Energy Procedia*, 63, 5858-5869.

Goodman, A., Hakala, A., Bromhal, G., Deel, D., Rodosta, T., Frailey, S., Small, M., Allen, D., Romanov, V., Fazio, J., Huerta, N., McIntyre, D. (2011). U.S. DOE methodology for the development of geologic storage potential for carbon dioxide at the national and regional scale. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5. 952-965. 10.1016/j.ijggc.2011.03.010.

Klanfar, M., Vulin, D., & Veinović, Ž. (2010): Procjena mogućnosti eksploatacije metana iz istarskih ugljena. *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*, 22. 73-80.

Marković, S. (2002). Hrvatske mineralne sirovine. Institut za geološka istraživanja, Zagreb.

Mazzotti, M., Pini, R., Storti, G. (2009). Enhanced coalbed methane recovery. *The Journal of Supercritical Fluids*. 47. 619–627. 10.1016/j.supflu.2008.08.013.

Reeves, S., Taillefert, A., & Pekot, L. (2003). Allison Unit CO₂-ECBM Pilot: A Reservoir Modeling Study. United States.

Sloss, L. (2015). Potential for enhanced coalbed methane recovery. London, United Kingdom. 10.13140/RG.2.2.13338.80325.

Song, Y., Liu, S., Zhang, Q., Tao, M., Zhao, M., Hong, F. (2012): Coalbed methane genesis, occurrence and accumulation in China. *Petroleum Science*. 9. 10.1007/s12182-012-0209-6.

Thakur, P., Schatzel, S., Aminian, K. (2014): Coal Bed Methane: From Prospect to Pipeline. Elsevier. USA.

White, C., Smith, D., Jones, K., Goodman, A., Jikich, S., Lacount, R., Dubose, S., Ozdemir, E., Morsi, B., Schroeder, K. (2005). Sequestration of Carbon Dioxide in Coal with Enhanced Coalbed Methane Recovery A Review. Energy & Fuels. 19. 559.
10.1021/ef040047w.

12.2 Internetski izvori

[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_General_Chemistry_\(Petrucci_et_al.\)/12%3A_Intermolecular_Forces%3A_Liquids_And_Solids/12.4%3A_Phase_Diagrams](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_General_Chemistry_(Petrucci_et_al.)/12%3A_Intermolecular_Forces%3A_Liquids_And_Solids/12.4%3A_Phase_Diagrams) 27.6.2020. 19:37

https://serc.carleton.edu/research_education/nativelands/crow/coalbedmethane.html
27.6.2020. 20:40

<https://www.hindawi.com/journals/geofluids/2018/5169010/> 26.6.2020. 15:30



KLASA: 602-04/20-01/58
URBROJ: 251-70-03-20-3
U Zagrebu, 31.08.2020.


Stijepo Grljević, student


RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME


Na temelju Vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM: 602-04/20-01/58, UR. BROJ: 251-70-13-20-1 od 30.04.2020. godine priopćujemo temu završnog rada koja glasi:

CRPLJENJE METANA IZ SLOJEVA UGLJENA UTISKIVANJEM UGLJIČNOG DIOKSIDA UZ NJEGOVO TRAJNO SKLADIŠTENJE

Za voditeljicu ovog završnog rada imenuje se u smislu Pravilnika o završnom ispitu dr. sc. Iva Kolenković Močilac, docentica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Voditeljica

(potpis)
Doc. dr. sc. Iva Kolenković
Močilac
(titula, ime i prezime)

Predsjednik povjerenstva za završne i diplomske ispite

(potpis)
Izv. prof. dr. sc. Stanko Ružičić
(titula, ime i prezime)

Prodekan za nastavu i studente

(potpis)
Izv. prof. dr. sc. Dalibor Kuhinek
(titula, ime i prezime)