

Karbonatizacija minerala u peridotitnoj stijeni za skladištenje CO₂ i metoda smanjenja gubljenja CO₂ u stijenu

R. Dabirian, M. S. Beiranvand, S. Aghahoseini

STRUČNI ČLANAK

Posljednjih godina se je značajno povećala količina stakleničnih plinova. Takvo stanje je dovelo do promjene klimatskih uvjeta. Jedan od učinkovitih načina smanjivanja tih količina u atmosferi je hvatanje CO₂ iz velikih dispergiranih izvora i utiskivanje u geološke formacije. Peridotit je vrsta stijene koja reagira s CO₂ većom brzinom u usporedbi s ostalim stijenama. Budući da je reakcija CO₂ s peridotitom egzotermička, reakcija može biti samoodrživa, stoga on može smanjiti cjelokupnu potrošnju energije i vrijednosti emisije CO₂. Postoji nekoliko čimbenika koji utječu na reakciju a u ovom članku se razmatra djelovanje tlaka, temperature, saliniteta, kiselosti i miješanja na povećanje brzine reakcije. Raspravlja se i o korištenju horizontalnih bušotina i bilateralnog bušenja u cilju povećanja brzine reakcije i veličine prostora za pohranjivanje.

Ključne riječi: skladištenje CO₂, hvatanje CO₂, peridotit, gubljenje CO₂, usmjereno bušenje

1. Uvod

Povećanje koncentracije CO₂ u zemljinoj atmosferi utjecalo je na klimu i rezultiralo globalnim zatopljenjem. Ljudi tome doprinose svakodnevno spaljujući milijarde tona fosilnog goriva što pridonosi povećanju sadržaja CO₂ u atmosferi. Kako bi se smanjilo globalno zatopljenje nužno je smanjiti ili stabilizirati količinu CO₂ u atmosferi, a jedno od rješenja koje pomaže u prevladavanju tog problema je skladištenje CO₂.

Skladištenje CO₂ u podzemnim geološkim formacijama može biti izvedeno utiskivanjem CO₂ u slane formacije (stijene koje sadrže vodu visokog saliniteta), plinska ili naftna polja ili naslage ugljena. Između svih načina, reakcija CO₂ sa slanom formacijom je način od kojeg se mnogo očekuje kod skladištenja CO₂ zbog velikog potencijala spremnika i pogodne termodinamike.

Jedan od problema skladištenja CO₂ je različito reagiranje svake mineralne formacije u kontaktu s CO₂, što je funkcija reakcijskih uvjeta. Zbog toga je brzina reakcije minerala s CO₂ vrlo polagana i potrebno je mnogo godina kako bi se reakcija potpuno dovršila. Osigurati da je CO₂ uhvaćen u slanoj formaciji termodinamički pogodan je jedno od pitanja na koje se usredotočuju studije mnogih istraživača.

Velike brzina reakcije CO₂ s peridotitom, u usporedbi s drugim mineralima, čini tu stijenu dobrim kandidatom za skladištenje CO₂.

2. Pregled literature

Količina CO₂ proizvedenog iz fosilnih goriva je gotovo 6 giga tona ugljičnog dioksida (6 GtC -giga tons of carbon) na godinu (Freund and Ormerod, 1997), što stremi povećanju onečišćenja zraka i povišenju temperature u atmosferi. Jedan od načina smanjenja CO₂ u atmosferi je injektiranje CO₂ u duboke geološke formacije (Holloway 1997), kao što su slane formacije, plinska i naftna polja ili naslage ugljena. Spremanje CO₂ u obliku karboniziranih minerala (reakcija ugljičnog dioksida s magne-

zijem i kalcijem koji sadrže silikatne minerale i stvaraju geološki stabilne, karbonatne minerale povoljne po okoliš kalcit i magnezit), prvi puta je spomenuo Seifritz 1990. što omogućuje spremanje CO₂ u stabilnom, inertnom i krutom obliku) Nakon toga je Ouxsamm 1992. karbonizaciju minerala smatrao geološki obećavajućom. Kako bi se procijenila količina CO₂ u mineralima napravljeni su laboratorijski eksperimenti.

Magnezij (Mg) i kalcij (Ca) čine gotovo 2 posto zemljine kore, koja je često omeđena silikatima (Brownlow 1979). Zbog toga se Ca/Mg silikat može naći na mnogo mjesta unutar zemljine kore, posebno u višim dijelovima. Grupa istraživača s Albany Research Laboratory je objavila da minerali koji se sastoje od Ca/Mg mogu biti karbonizirani kod visokih tlakova i temperatura. Irving i Wylie razmatrali su faktore koji djeluju na topivost CO₂ u zemljinom plaštu, koji se sastoji od mnoštva peridotitnih stijena. Ispitivana je stabilnost više karbonata kod visokog tlaka i temperature, kako bi se simuliralo ponašanje CO₂ u uvjetima zemljine kore (R.C Newton 1975, W.E Sharp 1975). Studija je pokazala da su magnezijev karbonat (MgCO₃) i enstatit (MgSiO₃) stabilni u najvećem opsegu temperatura i tlakova koji su ustanovljeni u gornjem plaštu.

3. Proces karbonatizacije u prirodi

Karbonatizacija minerala može se u prirodi dogoditi svaki puta kada u atmosferi dođe do reakcije CO₂ s mineralima na površini zemlje a rezultira karbonatizacijom kationa kao što su Mg, Ca, Fe itd. Ovaj se proces naziva procesom trošenja. Proces se javlja spontano, ali je brzina reakcije vrlo mala i potrebno je mnogo godina kako bi se minerali prirodno karbonatizirali.

4. Karbonatizacija za skladištenje CO₂

Karbonatizacija minerala je jedan od načina hvatanja CO₂ u podzemlju. Karbonatizacija minerala ima neke prednosti, kao što su:

- Termodinamička stabilnost
- Ekološka prihvatljivost
- Ne stvara otpad
- Veliki mogući kapacitet skladištenja
- Smanjivanje ukupnog utroška energije zbog egzotermnih procesa

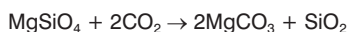
U ovom članku proučena je peridotitna stijena dobrih mogućnosti skladištenja CO₂ i razmotreni čimbenici koji djeluju na brzinu reakcije.

5. Peridotitna stijena

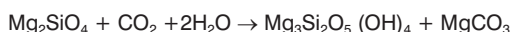
Peridotit je srednje zrnata autohtona stijena dominantna u gornjem dijelu zemljine kore (slika 1.). Peridotit se često sastoji od olivina i piroksena bogatih magnezijem i kalcijem. U nastavku je prikazana kemijska reakcija CO₂ s olivinom i piroksenom.

6. Olivinska stijena

Olivin se često sastoji od magnezija, kisika i silikona. Olivin je do dubine od 700 km najzdašniji mineral u zemljinom plaštu. Obično se sastoji od kombinacije SiO₄²⁻ i Mg²⁺. Na početku su silikonski lanci s 4 molekule kisika, koji formiraju piramidalnu strukturu, tako da su naboji kationa i aniona uravnoteženi a Mg²⁺ zauzima prazan prostor između SiO₄ (slika 2.). Reakcija olivina s CO₂ može se prikazati slijedećom reakcijom:

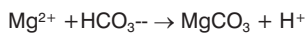
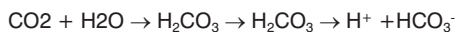


Kako se može vidjeti iz gornje jednačbe, direktna reakcija olivina i CO₂ može proizvesti magnezijски karbonat i SiO₂, od čega je MgCO₃ relativno stabilniji od Mg₂SiO₄. U prisutnosti vode, brzina formiranja krutih karbonata raste. U prisutnosti vode CO₂ može reagirati s olivinom na slijedeći način:



Na osnovu gornje reakcije, stvaraju se magnezijски karbonat i serpentin, od čega je serpentin silikat koji stabilniji od olivina zbog niže slobodne energije.

Reakcija olivina u sustavu ugljikove kiseline ne može biti obavljena u jednom koraku već se provodi u tri koraka:

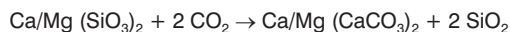
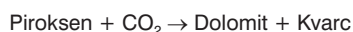


Kod reakcije CO₂ i H₂O, stvara se H₂CO₃. U skladu s prvom kemijskom reakcijom, H₂CO₃ može biti kemijski uravnotežen s H⁺ i HCO₃⁻. Nakon toga olivin reagira s H⁺, a u otopinu se oslobađa Mg kation. Nakon toga kation može reagirati s bikarbonatom, na koncu se stvara karbonat i nakon toga precipitirati.

7. Piroksen

Piroksen je jedna od grupa inosilikatnih minerala obilno zastupljenih u peridotitu. Opća kemijska formula za piroksen je AB (Si)₂O₆, u kojoj A može biti jedan od iona kao što je magnezij, kalcij, željezo itd., a B može biti jedan od iona kao što je magnezij, aluminij itd. Najčešće piroksen se može naći kao Ca (Mg) (SiO₃)₂.

Reakcija piroksena s CO₂ može biti izvedena na slijedeći način:



kada u uvjetima podzemlja, CO₂ reagira u prisustvu vode. Kao što se može vidjeti iz donje jednačbe, stvara se kalcij karbonat i taloži kao kruti karbonat.



S obzirom na slobodnu energiju, entalpiju i entropiju, reakcija peridotita za skladištenje CO₂ je termodinamički pogodna.

Na reakciju CO₂ i peridotita djeluju mnogi faktori. U daljnjem tekstu razmotrena su djelovanja tlaka, temperature, kiselosti, saliniteta, miješanja i kontakta površinskog područja reakcije na brzinu reakcije s CO₂.

8. Tlak

Tlak je jedan od najvažnijih faktora koji djeluju na topivost CO₂ i peridotita. Očekuje se da povećanje tlaka unaprjeđuje karbonatizaciju (Dahine et al 2000). Povećani tlak uzrokuje ulazak CO₂ u otopinu i stoga povećava topivost CO₂ u vodenoj otopini, ali ujedno povećava brzinu reakcije s peridotitom. Iako povećani tlak unaprjeđuje topivost CO₂, raste rizik gubljenja CO₂ iz formacije pa se zbog toga treba koristiti optimalni tlak.

Kao što se može vidjeti iz reakcije (1), CO₂ reagira s H₂O i stvara H₂CO₃. H₂CO₃ u otopini može postići ravnotežu s H⁺ i HCO₃⁻. Povećanje tlaka može uzrokovati povećanje koncentracije HCO₃⁻ u otopini i prema tome više peridotita može reagirati s bikarbonatom.

9. Temperatura

Djelovanje temperature na topivost peridotita i CO₂ je komplicirano. Hvatanje CO₂ u peridotit u prisustvu vode može biti iskazano dvostrukim ponašanjem. Povećanje temperature rezultira padom topivosti CO₂ u vodenom sustavu, zbog toga može porasti kinetička energija CO₂. Povećanje temperature može uzrokovati pojačano gibanje molekula i prekinuti veze između molekula pa će zbog toga CO₂ pobjeći iz otopine. S druge strane povećanje temperature može unaprijediti topivost CO₂ s peridotitom. Ovo djelovanje nastaje ko optimalne temperature od 185 °C (p_{CO2} = 152 bar) i 155 °C (p_{CO2} = 116 bar) za olivin (Gerdemann et al 2002, O'Connor et al 2005). Kako bismo ustanovili najveću topivost peridotita u vodenoj otopini potrebno je odrediti optimalne uvjete.

10. Kiselost

Kiseline i kompleksni agensi mogu biti povoljni kod skladištenja CO₂ u slanoj formaciji. Za povećanje reaktivnosti formacije mogu se koristiti neke kiseline kao što su HCl, H₂S, octena kiselina, oksalna kiselina itd.

Iako kiseline mogu povećati brzinu reakcije CO₂ s peridotitom, veliko snižavanje pH može otežati postupak karbonatizacije i precipitacije. Veliko sniženje pH uzrokuje rast topivosti peridotita pa se oslobađa više kationa iz formacije, ali to smanjuje koncentraciju bikarbonata u otopini. Otopina slabe alkaličnosti 7 < pH < 11 ima bolji rezultat karbonizacije (Dahlin et al 2000). Kao što se

može vidjeti na slici 3, smanjenjem pH od 9 na 3, dolazi do brzog pada koncentracije bikarbonata.

Za rješavanje tog problema, preporuča se prvo smanjiti pH dodavanjem kiseline u otopinu kako bi se oslobodilo više kationa iz peridotita, nakon toga poraste pH otopine pa se njihova karbonatizacija i precipitacija obavlja većom brzinom.

11. Salinitet

Mineralne reakcije se obično javljaju u prisustvu slane vodene otopine a salinitet otopine može imati važnu ulogu u porastu topivosti vodnog sustava i minerala. Brzina reakcije raste kada se koristi slana otopina umjesto destilirane vode (O Conner et al 2000, Dahin 2000). Salinitet otopine može povećati ionsku jakost otopine pa se kationi kao što su Mg, Ca i Fe mogu lagano odvojiti iz peridotitnih stijena.

Utiskivanje CO₂ u formacije peridotitnih stijena koje se sastoje od MgCl₂, NaCl, CaCl₂ itd. su uzrok da neki od formacijskih kationa reagiraju s bikarbonatom u otopini a preostali kationi reagiraju s anionom klorida (Cl⁻) iz soli. Prisustvo NaHCO₃ u otopini ima za posljedicu porast sadržaja bikarbonata u vodnom sustavu i stoga raste topivost peridotita.

12. Utjecaj miješanja

Utjecaj miješanja je sljedeći faktor koji povećava brzinu reakcije peridotita. Umjesto kontinuiranog utiskivanja CO₂ u formaciju, utiskivanje se može napraviti na alternativni način. Drugim riječima, prvo se CO₂ utiskuje u formaciju a onda se utiskivanje zaustavi za izvjesno vrijeme kako bi se omogućilo da formacija reagira s CO₂. Nakon toga počinje utiskivanje kao i prije i takva izmjenična metoda utiskivanja se može ponavljati dok se prostor za pohranjivanje ne ispuni u potpunosti. Za vrijeme početnog ciklusa utiskivanja tijekom izvođenja alternativnog procesa, CO₂ ispunjavanja formaciju na uobičajeni način, ali s ponovljenim utiskivanjem CO₂ dolazi do turbulencije u otopini pa se kontakt s formacijom poboljšava. To rezultira povećanim prodiranjem plina u šupljine stijene i povećanom površinskom reakcijom CO₂ s peridotitom.

13. Problem gubljenja CO₂ i njegovo rješenje

Jedan od najvažnijih problema skladištenja CO₂ je gubljenje plina iz formacije na površinu zemlje. Gubljenje CO₂ ima za posljedicu uništavanje života u oceanima.

Budući da utiskivanje CO₂ putem vertikalnih bušotina izaziva disperziju izvjesne količine utisnutog CO₂ u druge formacije, afirmativno se preporučuje korištenje horizontalnih bušotina. Korištenje horizontalnih bušotina ima nekoliko prednosti kao što su:

- kontrola distribucije CO₂ u formaciji
- povećana reakcija površine s CO₂
- povećanje kapaciteta prostora za pohranjivanje

Kako bi se povećalo hvatanje CO₂ u formaciji, može se koristiti dvosmjerno (bilateralno) bušenje (slika 4). Tom metodom izrađuju se dvije horizontalne bušotine paralelno s jednom vertikalnom bušotinom. Jedna od njih se buši u gornjoj formaciji koja uključuje peridotit a

donja bušotina se izrađuje u formaciji ispod peridotita. Za bolju horizontalnu distribuciju CO₂ u peridotitu može se u gornjoj bušotini koristiti metoda hidrauličkog frakturiranja.

Pošto je reakcija CO₂ s peridotitom izvršena većom brzinom u usporedbi s drugim stijenama, stvaranje karbonata obavlja se većom brzinom. Kako su karbonati kruti i gušći od ostalih minerala u vodnom sustavu oni se talože u porama stijena i smanjuju propusnost peridotita. Karbonatizacija je povezana s povećanjem volumena u stijeni i velika naprezanja mogu stvoriti izvjesnu količinu šupljina u nekim dijelovima stijene. Kako su to novo stvorene šupljine one nisu međusobno povezane. To može povećati prostor za pohranjivanje i smanjiti rizik gubljenja u formaciju. Smanjenja propusnost u gornjoj stijeni je uzrok da se ona ponaša kao nepropusna stijena za donju formaciju i sprječava bježanje plina iz niže formacije. Utiskivanje u donju horizontalnu bušotinu može su napraviti kada je osigurano prisustvo čvrstog karbonata u gornjoj formaciji. Ova metoda na samo da povećava hvatanje CO₂ u peridotitu već ujedno ostavlja mnogo CO₂ u donjoj formaciji uhvaćenog za dugi vremenski period.

14. Problemi skladištenja CO₂ u peridotitnoj stijeni

Iako utiskivanje CO₂ u peridotit ima nekoliko prednosti u usporedbi s ostalim mineralima ono ima i neke nedostatke, kao što je to da je većina peridotita formirana u gornjem zemljinom plaštu i povezano s time bušenje velikih razdaljina je skupo. Isto tako nadgledanje gubljenja CO₂ u gornji plašt je teško i zahtijeva naprednu tehnologiju.

Za utiskivanje CO₂ u peridotit potrebno je koristiti naprednu tehnologiju koja će osigurati traženi tlak i temperaturu za povećanu brzine reakcije. Isto tako neke soli, kompleksni agensi i kiseline su veoma skupi i mogu povećati trošak skladištenja CO₂.

15. Zaključak i preporuka

Razmatrana je struktura peridotita, koji se često sastoji od olivina i piroksena, a ispitane su i reakcije peridotita s CO₂ u prisustvu H₂O i bez H₂O. Ispitani su i neki čimbenici koji djeluju na brzinu reakcije između peridotita i CO₂, kao što su tlak, temperatura, salinitet, kiselost i miješanje. U cilju pohranjivanja više CO₂ i smanjivanja rizika gubljenja, preporučeno je korištenje bilateralnih i horizontalnih bušotina.



Autori:

Ramin Dabirian, Department of Petroleum Engineering, University of Tulsa, Oklahoma State, United States

Mahmoud Safar Beiranvand, Institute of Petroleum Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

Sepehr Aghahoseini, Department of Petroleum Engineering, Azad University of Kharg Island, Kharg Island, Iran

UDK : 622.24 : 546.264-31 : 504

622.24 rudarstvo, bušotine
546.264-31 ugljik dioksid-postupanje
504 ekologija, zaštita okoliša