

# O możliwości zastosowania dwutlenku węgla jako nośnika energii do transportu z dna morskiego

Wiktor FILIPEK<sup>1)</sup>, Krzysztof BRODA<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Inżynierii Lądowej i Gospodarki Zasobami; ORCID: 0000-0001-5472-8214; ResearcherID: W-5254-2018; Scopus: 36185413000; PBN: 5e70922b878c28a047391056

<sup>2)</sup> Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Inżynierii Lądowej i Gospodarki Zasobami; ORCID: 0000-0001-8218-9350; ResearcherID: D-2256-2018; Scopus: 55658644400; PBN: 5e70922b878c28a047391048

### http://doi.org/10.29227/IM-2024-01-117

Submission date: 30-05-2024 | Review date: 30-06-2024

## Abstrakt

Osiągnięcie założonej przez Unię Europejską redukcji emisji CO<sub>2</sub> o 50% do 2050 roku niemożliwe jest bez opracowania technologii wychwytywania dwutlenku węgla i jego bezpiecznego składowania. Ponieważ na nasze życie codzienne coraz większy wpływ mają debaty publiczne, naukowe i polityczne na temat globalnego ocieplenia (od ekstremalnych zjawisk pogodowych do topnienia lodowców), których skutkiem często są regulacje prawne, należy opracować odpowiednie technologie eliminujące przyczyny tych zjawisk. W związku z tym ograniczenie antropogenicznej emisji dwutlenku węgla mającej znaczący wpływ na występowanie efektu cieplarnianego jest jednym z najważniejszych problemów do rozwiązania w dziedzinie szeroko pojętej ochrony środowiska (Mazurkiewicz i inni, 2005). Kluczową rolę w absorpcji antropogenicznych emisji CO<sub>2</sub> do atmosfery odgrywają morza i oceany pokrywające około 70% powierzchni globu. Od kilku lat autorzy prowadzą badania związane z transportem urobku z dużych głębokości oraz przedstawili kilka jego koncepcji (Filipek W., Broda K.: 2016, 2017, 2018, 2019, 2023).

W niniejszym artykule autorzy podążając za ogólnoświatowym trendem dotyczącym zagospodarowania CO<sub>2</sub> pochodzenia antropogenicznego zajęli się próbą jego wykorzystania jako medium roboczego do transportu z dna morskiego. W rozważaniach autorzy skupili się głównie na możliwej do wykorzystania energii zgromadzonej w analizowanym medium roboczym. Autorzy zdają sobie sprawę z negatywnych skutków oddziaływania dwutlenku węgla na środowisko morskie. Niemniej jednak uznaliśmy, biorąc pod uwagę przyszłe badania nad wykorzystaniem tego medium roboczego, za konieczne rozważenie w pierwszej kolejności tak zwanego układu otwartego, czyli swobodnej wymiany CO<sub>2</sub> pomiędzy modułem transportowym a otoczeniem. Z naszego punktu widzenia jest to bowiem ważna informacja będąca punktem odniesienia do przyszłych rozważanych koncepcji wykorzystania tego medium w tzw. obiegu zamkniętym, czyli przyjęcia, że nie występuje transmisja CO<sub>2</sub> do środowiska morskiego.

Słowa kluczowe: górnictwo morskie, transport z dużych głębokości, autonomiczny moduł transportowy

#### 1. Wstęp

Zapotrzebowanie na surowce strategiczne, a zwłaszcza pierwiastki krytyczne potrzebne w transformacji energetycznej i walce ze zmianami klimatycznymi powodują, że coraz bardziej atrakcyjne stają się złoża występujące na dnie mórz i oceanów a co za tym idzie rozwój górnictwa morskiego dużych głębokości (Sharma 2017). Jednym z jego największych problemów jest transport urobku na powierzchnię. Wiele opracowań (Abramowski, Kotliński 2011, SPC 2013, RS 2017) dotyczy dotychczas stosowanych rozwiązań opartych o metode hydrauliczna HP (hydraulic pumping), metode czerpakowo-linową CLB (continuareline bucket), metodę air-liftu ALP (air-lift pumping) czy mieszane. Jednak ze względu na dużą energochłonność dalekie są one od ideału. Przede wszystkim są energochłonne, a co za tym idzie generują wysokie koszty, stąd prowadzone są badania nad opracowaniem metod mniej energo i kosztochłonnych, będących jednocześnie metodami przyjaznymi dla środowiska.

Zajmując się od lat wykorzystaniem przemian fazowych (ciało stałe – gaz, ciało stałe – ciecz, ciecz – gaz) (Filipek, Broda 2016, 2017, 2018, 2019) jako źródła energii użytej w modułach transportujących urobek z dna morskiego na powierzchnię, dwutlenek węgla od dawna był w centrum naszej uwagi. Zawsze jednak zwyciężało przekonanie, że jego parametry fizyczne w znaczący sposób ograniczają jego zastosowanie do rozważanych celów. W szczególności niekorzystny okazywał się rozkład ciśnienia nasycenia w funkcji temperatury (nasycenia).

Mimo to nie porzuciliśmy koncepcji wykorzystania tego medium jako źródła energii w modułach transportowych, nawet rozważając wykorzystanie innych metod niż przemiany fazowe. Dodatkowym bodźcem był negatywny wpływ dwutlenku węgla na środowisko, a szczególności na tzw. efekt cieplarniany (Huber, Knuti 2012). W konsekwencji jako narzędzie zmuszające do ograniczania emisji  $CO_2$  pojawił się na świecie aspekt ekonomiczny w postaci opłat emisyjnych dwutlenku węgla w postaci podatku węglowego lub handlu emisjami dwutlenku węgla, czyli wymogu zakupu uprawnień do jego emisji (State and Trends of Carbon Pricing 2021, źródło: https://hdl.handle.net/10986/35620). Stało się to motorem rozwoju badań nad wyłapywaniem i magazynowaniem dwutlenku węgla (Mazurkiewicz et al. 2005).

Nasze rozważania nad tym problemem doprowadziły do powstania różnych koncepcji. Uznaliśmy początkowo, że zajmiemy się wykorzystaniem dwutlenku węgla jako źródła energii w sposób pośredni, czyli do sterowania innego procesu będącego głównym źródłem mocy umożliwiającym proces wynurzania się modułu z urobkiem. Przeprowadziliśmy nawet badania eksperymentalne. Jednak ostatecznie uznaliśmy, że do problemu wykorzystania dwutlenku węgla jako źródła energii w pierwszej kolejności należy podejść kompleksowo,



Rys. 1. Oddziaływanie CO<sub>2</sub> na środowisko morskie. Opracowanie własne z wykorzystaniem http://www.mining.com/wp-content/uploads/2016/12/ deep-sea-mining-manganese-nodules.jpg

Fig. 1. The impact of CO<sub>2</sub> on the marine environment (http://www.mining.com/wp-content/uploads/2016/12/deep-sea-mining-manganese-nodules.jpg)

nawet jeżeli przedstawione opracowanie jest mocno kontrowersyjne z uwagi na oddziaływanie na środowisko. Niemniej jednak poruszane w tym artykule problemy są uniwersalne i będą podstawa do późniejszego wykorzystania w kolejnych badaniach.

W niniejszym artykule rozważymy zastosowanie dwutlenku węgla w tzw. układzie otwartym rys. 1 czyli podczas wynurzania modułu transportowego następuje jego swobodna wymiana z otoczeniem (wypływ  $CO_2$  do otoczenia). Zakwaszenie oceanów jest drugim, obok globalnego ocieplenia, skutkiem wzrostu koncentracji dwutlenku węgla w atmosferze. Problem ten coraz częściej przewija się w mediach i negocjacjach międzynarodowych (Caldeira, Wickett 2003; Ridgwell, Schmidt 2010; Hönisch B. i inni 2012) i jak zawsze zdania są podzielone. Mimo to postanowiliśmy zająć się tym zagadnieniem mając na uwadze głównie, że przedstawione rozważania będą częścią procesów, w przypadku przyszłych naszych publikacji, w których skupimy się już tylko na tzw. układzie zamkniętym, czyli bez uwalniania dwutlenku węgla do otoczenia.

#### 2. Przechowywanie (magazynowanie) gazów technicznych

Z kilkoma wyjątkami takimi jak dwutlenek węgla, acetylen i podtlenek azotu, większość gazów jest sprężana tylko w fazie gazowej i tym więcej jest gazu w butli im większe jest w niej ciśnienie. Wyjątki natomiast związane są z faktem występowania, w procesie sprężania tych substancji zarówno w fazie gazowej jak i ciekłej co ogranicza znacząco ich wartość ciśnienia sprężania w procesie magazynowania z uwagi na parametry termodynamiczne.

Do przechowywania gazów technicznych na rynku dostępne są trzy podstawowe typy zbiorników: stalowe, kompozytowe i nano. Historycznie najstarszymi konstrukcjami są zbiorniki stalowe, które najczęściej posiadają dopuszczalne ciśnienie robocze 150 bar. Później pojawiły się tzw. zbiorniki kompozytowe (glin + kompozyty). W większości tych zbiorników ciśnienie robocze wynosi 200 bar. Jednym z najnowszych rozwiązań są zbiorniki typu nano (nanorurki węglowe), w których dopuszczalne ciśnienie robocze na ogół wynosi 300 bar, a nawet 600 bar. (https://www.messer.pl/gazy-technicz-

ne-w-butlach). Należy jednak zwrócić uwagę, że na rynku dostępne też są zbiorniki stalowe umożliwiające przechowywanie gazów technicznych pod ciśnieniem 300 bar. Przyjęte przez nas ciśnienia robocze przypisane do typu butli wynikają z oferty handlowej określonej zapotrzebowaniem rynku. Im większe jest ciśnienie robocze butli stalowej tym większy jest jej ciężar. W związku z tym korzystniejsze jest stosowanie butli o tych samych parametrach technicznych ale nowocześniejszych i lżejszych. Ponieważ firmy nie udostępniają wystarczających parametrów fizycznych np. takich jak dokładna geometria powłoki zbiornika, zamiast gęstości definiowanej jako stosunek masy do objętości musimy przyjąć parametr zastępczy nazywany przez nas gęstością brutto p, zdefiniowany jako stosunek masy brutto pustej butli do jej tzw. objętości wodnej. Według tak przyjętych kryteriów obliczone parametry  $\rho_{\rm b}$  dla różnych typów butli przedstawiono na rys. 2.

Jak widać na rys. 2 gęstość brutto dla butli stalowej jest największa i jest porównywalna do gęstości wody. Pozostałe typy butli charakteryzują się tym, że ich gęstość brutto jest mniejsza od gęstości wody morskiej, w tym dla butli nano znacznie.

Skroplony dwutlenek węgla, ze względu na jego własności fizyczne, należy przechowywać w izolowanych zbiornikach ciśnieniowych dopuszczonych przez upoważnione organy dozoru technicznego. I tak skroplony, schłodzony dwutlenek węgla przechowywany jest w autocysternach, cysternach kolejowych oraz w butlach (np. stalowych) o różnych pojemnościach (od 2 kg do 30 kg) (https://pulawy.grupaazoty.com/ nasza-oferta/chemikalia/skroplony-dwutlenek-wegla-onecon#jak-przewozic).

#### 3. Założenia wyjściowe.

Rozważając pojedynczy moduł transportowy, w którym wykorzystano  $CO_2$  jako źródło energii do transportu z dna morskiego musimy rozważyć procesy zachodzące w butli z dwutlenkiem węgla. Przyjmując parametry butli podane przez znaną firmę Dräger przeanalizujemy skład fazowy  $CO_2$  w butli w zależności od temperatury a co za tym idzie od ciśnienia, dla wybranej wagi poniżej maksymalnej dopuszczalnej, co zilustrowano na rys. 3.



Rys. 2. Przykładowe rodzaje butli CO2 firmy Dräger (https://www.ppoz.sklep.pl/aparaty-powietrzne-i-akcesoria-drager/453-butla-stalowa-drager-6l300-bar.html; https://www.draeger.com/Content/Documents/Products/compressed-air-breathing-cylinders-all-pi-9110711-pl.pdf)





Rys. 3. Zależność składu fazowego i ciśnienia od temperatury Fig. 3. Dependence of phase composition and pressure on temperature

Na rysunku na osi pionowej naniesiono wartości ciśnienia panującego wewnątrz rozważanej objętości oraz procentowego udziału objętościowego danej fazy dwutlenku węgla. Na osi poziomej - temperatura. Jak widać udział objętościowy fazy ciekłej (skroplony dwutlenek węgla) jest zdecydowanie mniejszy niż udział fazy gazowej. Na przykład w temperaturze 25 [°C] udział fazy ciekłej wynosi 18 [%] a fazy gazowej 82 [%]. Natomiast udział masowy będzie charakteryzował się innymi wartościami. I tak udział masowy fazy ciekłej CO, wynosi 40 [%] a gazowej 60 [%]. Na rys. 3 przedstawiono także krzywą rozkładu ciśnienia wewnątrz zbiornika w funkcji temperatury. W obszarze, w którym występują dwie fazy CO<sub>2</sub> gradient wzrostu ciśnienia jest tym mniejszy im większy jest udział fazy ciekłej. W momencie zaniku fazy ciekłej, co występuje dla temperatury wyższej niż 29.5 [°C] następuje proces prawie liniowego wzrostu ciśnienia w funkcji temperatury. Dla celów orientacyjnych na wykresie nanieśliśmy również punkt krytyczny.

Tak zilustrowany proces jest punktem wyjścia do dalszych rozważań. W celu przeprowadzenia obliczeń nie odbiegających istotnie od warunków rzeczywistych, do obliczeń przyjęto wartości rzeczywiste parametrów wody morskiej opierając się na bazie danych NOAA rys. 4.

Spośród dużej ilości dostępnych lokalizacji autorzy wybrali punk oznaczony symbolem EX1504L2 na Północnym Pacyfiku, a dane pochodzą z okresu od 31.07.2015 do 22.08.2015 r. Wybrany punkt charakteryzował się ciągłością pomiaru parametrów wody morskiej w trakcie wielokrotnego zanurzania i wynurzania ROV przeprowadzającego pomiary. Spośród wielu dostępnych parametrów środowiskowych do naszych obliczeń wykorzystaliśmy ciśnienie w funkcji głębokości oraz rozkład gęstości i temperatury wody morskiej w funkcji głębokości.

### 4. Zasada działania modułu transportowego wykorzystującego CO, w układzie otwartym.

Znając udziały fazowe oraz rozkład ciśnienia w funkcji temperatury możemy określić maksymalną głębokość z jakiej proces wynurzania może się rozpocząć poprzez pozbycie się fazy ciekłej  $CO_2$  do otoczenia. Z naszych obliczeń wynika, że maksymalna głębokość H wynosi 426 [m]. Dla tej głębokości zgodnie z przyjętymi danymi rzeczywistymi ze strony NOAA (rys. 4) temperatura wody dla głębokości H = 426 [m], dla wybranej lokalizacji (rys. 4) wynosi t<sub>wm</sub>=9.925 [°C] a ciśnienie p = 43.6 [bar].

Przyjmując, że wewnątrz zbiornika panuje ciśnienie 44 [bar] co odpowiada temperaturze 9.077 [°C] (patrz rys. 3) proces opróżniania zbiornika może się rozpocząć. Ponieważ różnica ciśnień jest niewielka proces będzie zachodził powoli. Jednak nie należy zapominać, że w momencie opróżniania zbiornika zwiększa się udział fazy gazowej na skutek parowania co powoduje spadek temperatury na skutek pobierania ciepła parowania z otoczenia (faza ciekła) a w konsekwencji powoduje również spadek ciśnienia wewnątrz rozważanej objętości. W związku z tym proces wymiany (opróżniania) zostanie wstrzymany do momentu wzrostu temperatury we-



Rys. 4. Mapa punktów badawczych wykorzystujących ROV (Remotely Operated Vehicle), które przeanalizowano w celu wybrania najbardziej odpowiednich do określenia profilu poszukiwanych funkcji. Źródło: https://www.ncddc.noaa.gov/website/google\_maps/OE/mapsOE.htm Fig. 4. A map of research points using ROV (Remotely Operated Vehicle), which were analyzed to select the most suitable ones to define the profile of the functions sought

wnątrz zbiornika do odpowiedniej wartości. Jest to możliwe ponieważ temperatura wody morskiej w przyjętym punkcie na rozważanej głębokości, jak wspominaliśmy, jest wyższa niż wewnątrz zbiornika. Aby nie nastąpiło wcześniejsze automatyczne wynurzenie po osiągnięciu zadeklarowanej głębokości H = 426 [m] zanim pozbędziemy się fazy ciekłej w rozważanym obszarze, należy moduł transportowy obciążyć odpowiednio dobraną masą (urobkiem). W celu wyznaczenia tej masy przyjmijmy, że dla tej głębokości moduł transportowy ma zerową pływalność. W naszym rozważanym punkcie gęstość wody morskiej Q\_\_\_\_=1028,248 [kg/m3]. Wynurzanie rozpocznie się w momencie całkowitego opróżnienia zbiornika z fazy ciekłej CO2. Aby dalsze wynurzanie nie przebiegało w sposób niekontrolowany w związku ze wzrostem siły wyporu na skutek opróżniania zbiornika z pozostałej fazy gazowej problem możemy rozwiązać na dwa sposoby:

- pierwszym jest przerwanie w odpowiednim momencie wypływu gazu na zewnątrz zbiornika;
- drugim sposobem jest cykliczne obciążanie o dodatkową masę (urobku) w miarę wynurzania.

Do dalszych rozważań przyjmiemy, że moduł transportowy jest zbudowany z powłoki o parametrach odpowiadających butli stalowej Dräger typu 1. Butle tą wybraliśmy ponieważ producent udostępnił wystarczającą ilość danych umożliwiających oszacowanie gęstości rzeczywistej a nie brutto. Ponadto stal jest dobrym przewodnikiem ciepła, co w rozważanym przypadku jest bardzo istotne. Powłoka butli jest wykonana ze stali chromowo-niklowo-molibdenowej (https://www.ppoz.sklep.pl/aparaty-powietrzne-i-akcesoria--drager/453-butla-stalowa-drager-6l300-bar.html). Dodatek molibdenu wzmacnia konstrukcję, jednak powoduje wzrost gęstości stali nierdzewnej. W obliczeniach technicznych przyjmuje się gęstość 8000 kg/m3 dla wszystkich popularnych gatunków tej stali (https://akrostal.pl/jaka-jest-gestosc-stali--nierdzewnej/; https://stalespecjalne.com.pl/oferta/stale-nierdzewne/1-4404.html). Gęstość ta jest nam potrzebna do wyznaczenia gęstości pustej butli oraz napełnionej.

Gęstość pustego modułu transportowego wynosi  $\varrho_0$ =889,92 [kg/m<sup>3</sup>], a więc będzie on unosił się na powierzchni wody. Jeżeli napełnimy go ciekłym dwutlenkiem węgla to gęstość modułu wzrośnie do  $\varrho_1$ =1181,23 [kg/m<sup>3</sup>], a więc będzie większa niż gęstości wody morskiej na powierzchni zmierzonej w warunkach rzeczywistych dla przyjętego "punktu odniesienia" EX1504L2 wynosząca  $\varrho_{wmo}$ =1018.325 [kg/m<sup>3</sup>] i moduł będzie tonął. Jeżeli na głębokości H = 426 [m] opróżnimy moduł z fazy ciekłej tak aby pozostała tylko faza gazowa, to gęstość w tym przypadku rozważanego obiektu wyniesie  $\varrho_2$ =1005.37 [kg/m<sup>3</sup>] i będzie się wynurzał w sposób autonomiczny ponieważ na tej głębokości gęstość wody morskiej w rozważanym "punkcie" wynosi  $\varrho_{wm}$ =1028.248 [kg/ m<sup>3</sup>]. Niestety różnica gęstości jest niewielka a wiec możliwość transportu z zadanej głębokości również.

W celu poprawienia zdolności transportowej modułu musimy w nim wydzielić odpowiedni obszar charakteryzujący się gęstością  $\varrho_o$  czyli "pustą przestrzeń" tak, aby przyjąć, że całkowita jego gęstość w momencie zanurzania wynosi  $\varrho_{wm}$ . Tak przyjęty warunek umożliwi nam automatyczne zanurzanie się ponieważ gęstość wody morskiej na powierzchni wynosząca  $\varrho_{wmo}$ =1018.325 [kg/m<sup>3</sup>] jest mniejsza niż  $\varrho_{wm}$ na głębokości, z której rozpoczynamy proces wynurzania. Ponieważ gęstość wody morskiej w rozważanym przypadku zmienia się

$$(\varrho wm - \varrho wmo) / \varrho wm \cdot 100 = 0,965 [\%]$$
 (1)

tylko o 0,965 [%] (1), przyjmiemy ponadto, że niezależnie od rozważanej głębokości zanurzenia, gęstość wody morskiej będzie wynosiła zawsze  $\varrho_{wm}$ . Udział objętościowy k obszaru o gęstości  $\varrho_o$  w stosunku do obszaru o gęstości  $\varrho_1$  w rozważanym przypadku, można określić z zależności:

$$k = (\varrho_1 - \varrho_{wm}) / (\varrho_{wm} - \varrho_o) = 1,11$$
(2)

Po osiągnięciu zadanej głębokości H i opróżnieniu modułu z fazy ciekłej tak aby pozostała tylko faza gazowa, gęstość modułu wyniesie  $\varrho_3$ =951,65 [kg/m<sup>3</sup>] i będzie się on wynurzał w sposób automatyczny. Znając  $\varrho_3$  możemy określić siłę wyporu  $F_{wm}$  a następnie na jej podstawie określić ciężar urobku, a więc i masę, którą moduł jest w stanie wytransportować.

Siła wyporu modułu transportowego  $F_{wm}$  musi się równać (a tak naprawdę w rzeczywistości powinna być większa) ciężarowi transportowanego urobku  $Q_u$ . Tak przyjęty warunek pozwala nam na oddzielne traktowanie modułu transporto-



Rys. 5. Wykres zależności bezwymiarowego współczynnika α w funkcji głębokości Fig. 5. Plot of the dimensionless coefficient α as a function of depth



Rys. 6. Zależność współczynnika  $\gamma$  od głębokości dla różnych wartości współczynnika  $\beta$ Fig. 6. Dependence of the  $\gamma$  coefficient on depth for different values of the  $\beta$  coefficient



Rys. 7. Rozkład procentowego udziału poszczególnych faz Fig. 7. Percentage distribution of individual phases

wego i urobku. W takim ujęciu siłę wyporu przypisujemy tylko do modułu a urobkowi jego ciężar.

Przy takim założeniu

$$1 = F_{wm}/Q_{\mu} \rightarrow \gamma = (\alpha - 1)/(1 - \beta)$$
(3)

a współczynniki

$$\bullet(\gamma = m_{\rm u}/m_{\rm m} @\alpha = \varrho_{\rm wm}/\varrho_{\rm m} @\beta = \varrho_{\rm wm}/\varrho_{\rm u}) \tag{4}$$

są wielkościami bezwymiarowymi i  $\gamma$  jest to stosunek masy transportowanego urobku z głębokości H czyli tak naprawdę H<sub>max</sub> do całkowitej masy modułu transportowego, natomiast α jest to stosunek gęstości wody morskiej do gęstości modułu w fazie wynurzania oraz β jest to stosunek gęstości wody morskiej do gęstości transportowanego urobku.

Poniżej przedstawiono graficzną interpretację tych współczynników (rys. 5. i rys. 6.).

Na rys. 5. linia ciągła przedstawia zależność bezwymiarowego współczynnika α od głębokości dla przypadku aktualnie omawianego i przedstawionego na rys. 3. Pozostałe krzywe (kropkowane) zostaną omówione w dalszej części artykułu.

Na rys. 6 przedstawiono zależność współczynnika  $\gamma$  od głębokości dla różnych wartości współczynnika  $\beta$  (linie ciągłe). Współczynnik  $\alpha$  w rozważanych przypadkach przedstawionych na rys. 6 jest funkcją tylko głębokości. Dlatego na wykresie przedstawiono tylko przebiegi dla określonych wartości parametru  $\beta$ . Krzywe ciągłe dotyczą omawianego dotychczas przypadku. Należy zwrócić uwagę na poziomą linię dla wartości  $\gamma = 1$ . Oznacza ona, że w punktach, w których przebiegi rozkładów  $\gamma$  ją przecinają masa transportowanego urobku jest równa masie modułu. Poniżej poziomu 1 masa transportowanego urobku jest mniejsza od masy modułu. Natomiast powyżej masa transportowanego urobku jest większa od masy modułu. Przedstawione ilustrują proces zachodzący ze swobodnym rozprężaniem się CO<sub>2</sub> i wymianą z otoczeniem. Dzięki temu zwiększa się wyporność a więc możliwość zwiększenia masy transportowanego urobku. Im mniejsza głębokość rozpoczęcia procesu wynurzania tym większe możliwości transportowe.

Zastanówmy się jak będzie przebiegał proces jeżeli zwiększymy masę dwutlenku węgla o 50.67 [%] przy zachowaniu tej samej objętości co w powyżej omawianym przypadku. Rozkład procentowego udziału poszczególnych faz oraz rozkład ciśnienia w funkcji temperatury został przedstawiony na rys. 7.

Porównując rys. 3 i rys. 7 zauważamy, że udziały faz zmieniły się prawie, że odwrotnie. Wyraźnie widać znaczący wzrost udziału fazy ciekłej. Na rysunku również zilustrowano jak te udziały zmienią się jeżeli masę dwutlenku węgla zwiekszymy o kolejne 6.26 [%]. Widać również, że dla tego przypadku zanik fazy gazowej nastepuje w temperaturze powierzchni morza i proces zanurzania rozpoczyna się bez udziału fazy gazowej. Drugą ciekawą obserwacją jest w obszarze wystepowania dwóch faz tego samego rozkłądu ciśnienia (nasycenia) w funkcji temperatury. Wynika z tego, że maksymalna głębokość z jakiej można rozpocząć proces wynurzania jest niezależna od ilości (masy) CO2. Niemniej wieksza masa ma jeszcze inne negatywne skutki. W momencie zaniku fazy gazowej zmienia się gradient zmiany ciśnienia w funkcji temperatury. Zmiana ta jest tym większa im większa jest masa CO, w analizowanej przestrzeni. W pierwszym analizowanym przypadku w temperaturze 45 [°C] ciśnienie wewnątrz rozważanej przestrzeni wynosiło około 90 [bar]. W drugim przypadku przy 40 [°C] wynosiło już 100 [bar]. Zwiekszenie udziału masy CO, znacząco przyspiesza przyrost ciśnienia w funkcji temperatury.

Rozważmy teraz jaki wpływ na pracę modułu ma zwiększony udział fazy ciekłej. Oczywiście w przypadku pustego modułu transportowego gęstość nie zmieni się i nadal będzie wynosić  $Q_0$ =889,92 [kg/m<sup>3</sup>] ponieważ masa fazy gazowej nie ulega zmianie. Natomiast z uwagi na to, że całkowita masa dwutlenku węgla została zwiększona o 56.67% gęstość modułu wzrośnie do wartości  $Q_1$ =1481.48 [kg/m<sup>3</sup>] większej niż gęstość wody morskiej na powierzchni zmierzonej w warunkach rzeczywistych dla przyjętego "punktu" i wynoszącej  $Q_{wm0}$ =1018.325 [kg/m<sup>3</sup>].

Wynurzanie modułu w sposób autonomiczny nastąpi jeżeli na głębokości  $H_{max}$ =426 [m] opróżnimy moduł z fazy ciekłej tak aby pozostała tylko faza gazowa. W tym przypadku gęstość rozważanego obiektu wyniesie  $Q_2$ =1005.37 [kg/m<sup>3</sup>] i jest to ta sama wartość jak w poprzednim rozważanym przypadku z uwagi na to, że niezależnie od początkowej wartości masy dwutlenku węgla proces wynurzania rozpoczyna się przy tych samych parametrach fizycznych.

Wpływ zmiany udziału masowego dwutlenku węgla o 50.56 [%] ma również istotny wpływ na rozkład współczynników α, β, γ. Na rys. 5 linią kropkowaną przebiegającą poniżej linii ciągłej przedstawiono rozkład bezwymiarowego współczynnika α w funkcji głębokości zanurzenia H. Jest to przypadek, w którym nie uwzględniliśmy dodatkowego obszaru o gęstości  $\varrho_o$  w celu poprawienia zdolności transportowej modułu. W przypadku, kiedy wydzieliliśmy odpowiedni obszar o gęstości  $\varrho_o$  dla współczynnika k = 3.28 krzywa rozkładu parametru α leży powyżej krzywej ciągłej na rys. 5.

Przejdźmy teraz do analizy wpływu zwiększenia masy CO, o 50.67 [%] na mase transportowaną na powierzchnię. Na rys. 6 przedstawiono zależność współczynnika γ od głębokości dla pięciu różnych wartości współczynnika β. Każda krzywa ciągła dla zdefiniowanego współczynnika β otoczona jest powyżej i poniżej przez dwie krzywe wychodzące z tego samego punktu, to znaczy dla wartości H = 0 czyli dla powierzchni morza. Krzywa dolna przedstawia zmianę współczynnika y dla przypadku, w którym zwiększono udział masowy CO, bez uwzględnienia dodatkowej wyporności go. Natomiast górna krzywa ilustruje przypadek dla k = 3.28. Widać wyraźnie, że nieuwzględnienie jakiejkolwiek dodatkowej wyporności bardzo ogranicza zdolność modułu do transportu (dodatkowej) masy urobku. Zastosowanie dodatkowej wyporności poprawia tą zdolność osiągając wartości korzystniejsze niż dla wcześniej analizowanego przypadku o mniejszym udziale masowym CO<sub>2</sub>.

#### Wnioski

Maksymalna głębokość H, z której możemy wydobyć urobek z dna morskiego na powierzchnię nie zależy od procentowego udziału masy  $CO_2$  w rozważanej objętości modułu transportowego. Natomiast zależy w istotny sposób od temperatury otoczenia, co widać wyraźnie na rys. 3 i 7. Aby poprawić zdolność transportową modułu powinniśmy w nim wydzielić odpowiedni obszar charakteryzujący się gęstością  $\rho_0$  czyli "pustą przestrzeń" tak aby przyjąć, że całkowita jego gęstość w momencie zanurzania będzie równa zdefiniowanej przez nas gęstości wody morskiej  $\rho_{wm}$ . Natomiast objętość pustej przestrzeni możemy określić na podstawie zdefiniowanego przez nas współczynnika k (2). Zdolność transportowa modułu (masy urobku w stosunku do masy modułu) pozwala nam określić zdefiniowany przez nas bezwymiarowy współczynnik  $\gamma$  (3, 4).

Przedstawiona w niniejszym artykule koncepcja transportu z wykorzystaniem CO, jako źródła energii wydaje się ograniczona do niedużych głębokości (rzędu kilkuset metrów). Analizując wykresy na rys. 3 i 7 wydawało by się, że możliwy jest transport nawet z głębokości 600 [m]. Niestety z uwagi na zasady obowiązujące w termodynamice maksymalna głębokość, z której moduł może się wynurzyć jest zależna od temperatury wody morskiej na zadanej głębokości. Związane jest to z procesem zmiany skupienia rozważanego medium transportowego, którym jest dwutlenek węgla, podczas którego następuje spadek temperatury a co za tym idzie spadek ciśnienia o czym wcześniej wspominaliśmy. Aby temu zapobiec należy dostarczyć do układu dodatkową porcję energii w postaci ciepła z otoczenia. Z tego powodu niekorzystne jest stosowanie w konstrukcji materiałów kompozytowych lub nanorurek charakteryzujących się ograniczoną możliwością wymiany ciepła. Autorzy mają koncepcję wykorzystania CO, jako medium transportowego do transportu ze znacznie

większych głębokości, nad którymi obecnie pracują, ale dotyczą one wykorzystania obiegu zamkniętego (bez wymiany  $CO_2$  z otoczeniem) co nie jest przedmiotem niniejszego artykułu.

Jedna z koncepcji oparta jest o wykorzystanie tzw. paradoksu hydrostatycznego co będzie przedmiotem patentu. Na zakończenie chcielibyśmy zwrócić uwagę, że metodę tą można zastosować w podwodnych kapsułach ratowniczych (oczywiście nie zapominając o dopuszczalnej głębokości wynurzenia). Tak jak wcześniej pisaliśmy ciśnienie "napędowe" w kapsule ratunkowej nie zależy od masy fazy ciekłej. Dopóki będzie istniała faza ciekła istnieje możliwość uruchomienia mechanizmu wynurzania.

#### Literatura - References

- 1. Abramowski T, Kotliński R (2011) Współczesne wyzwania eksploatacji oceanicznych kopalin polimetalicznych. Górnictwo i geoinżynieria 35(5):41-61
- 2. Broda K., Filipek W., Tora B. (2023) Polish Experience in Offshore Mining: The New Concept of Transport Deep-Sea-Concretions and Processing; 4GEO, Springer, Springer Nature.
- 3. Caldeira K., Wickett M. E., (2003) Oceanography: anthropogenic carbon and ocean pH. Nature 425, 365.
- 4. Filipek W., Broda K., (2016) Theoretical foundation of the implementation of controlled pyrotechnical reactions as an energy source for transportation from the sea bed. Scientific Journals of the Maritime University of Szczecin 48 (120), pg. 117-124
- Filipek W., Broda K., (2017) Experimental verification of the concept of the use of controlled pyrotechnic reaction as a source of energy as a part of the transport system from the seabed, Scientific Journals of the Maritime University of Szczecin, 49 (121), 77-83.
- 6. Filipek W., Broda K. (2017), The Theoretical Basis of the Concept of Using the Controlled Pyrotechnical Reaction Method as an Energy Source in Transportation from the Sea Bed, TransNav the International Journal on Marine Navigation and Safety of Sea Transportation, Vol.11, No. 4, 653-659.
- Filipek W., Broda K. (2017), Research on the Application of Controlled Pyrotechnic Reaction with the Use of Ammonium Nitrate for Transport from Seabed, TransNav the International Journal on Marine Navigation and Safety of Sea Transportation, Vol.11, No. 4, 647-652.
- Filipek W., Broda K. (2018) Theoretical research on the gas phase density change in processes occurring during work of the transport module intended for transport from the seabed / W: Proceedings of the international conference on Human safety in work environment : operating machinery and equipment : integrated management systems: quality - environment - safety - technology : October 23–27, 2018, Gdańsk-Nynashamn-Stockholm-Tallinn-Stockholm-Nynashamn-Gdańsk. — Warszawa : STE Group Sp. z o.o., 2018. — (New Trends in Production Engineering ; ISSN 2545-2843 ; vol. 1 iss. 1). — ISBN: 978-83-952420-0-7. — S. 597–604. — Bibliogr. s. 603–604, Abstr.
- 9. Filipek W., Broda K. (2018) Theoretical research on the stability of the transport module intended for transport from the seabed / W: Proceedings of the international conference on Human safety in work environment : operating machinery and equipment : integrated management systems: quality environment safety technology : October 23–27, 2018, Gdańsk-Nynashamn-Stockholm-Tallinn-Stockholm-Nynashamn-Gdańsk. Warszawa : STE Group Sp. z o.o., 2018. (New Trends in Production Engineering ; ISSN 2545-2843 ; vol. 1 iss. 1). ISBN: 978-83-952420-0-7. S. 605–612. Bibliogr. s. 611–612, Abstr.
- Filipek W., Broda K. (2018) Experimental research on the concept of using an autonomous transport module for transport from the seabed / // W: Proceedings of the international conference on Human safety in work environment : operating machinery and equipment : integrated management systems: quality environment safety technology : October 23–27, 2018, Gdańsk-Nynashamn-Stockholm-Tallinn-Stockholm-Nynashamn-Gdańsk. Warszawa : STE Group Sp. z o.o., 2018. (New Trends in Production Engineering ; ISSN 2545-2843 ; vol. 1 iss. 1). ISBN: 978-83-952420-0-7. S. 267–275. Bibliogr. s. 274–275, Abstr.
- 11. Filipek W., Broda K. (2018) Research on the concept of using calcium carbide as a source of energy for transport from the seabed / W: Proceedings of the international conference on Human safety in work environment : operating machinery and equipment : integrated management systems: quality environment safety technology : October 23–27, 2018, Gdańsk-Nynashamn-Stockholm-Tallinn-Stockholm-Nynashamn-Gdańsk. Warszawa : STE Group Sp. z o.o., 2018. (New Trends in Production Engineering ; ISSN 2545-2843 ; vol. 1 iss. 1). ISBN: 978-83-952420-0-7. S. 277–284. Bibliogr. s. 284, Abstr.

- 12. Filipek W., Broda K. (2019) Theoretical research on mass exchange between an autonomous transport module and the environment in the process of transport from the seabed / W: Advances in marine navigation and safety of sea transportation / eds. Adam Weintrit, Tomasz Neumann. Boca Raton [etc.] : CRC Press/Balkema : Taylor & Francis Group, cop. 2019. Publikacja zawiera materiały z: TransNav 2019 : 13th international conference on Marine navigation and safety of sea transportation : 12–14 June 2019, Gdynia, Poland. ISBN: 978-0-367-35760-3 ; e-ISBN: 978-0-429-34193-9. S. 143–149. Bibliogr. s. 148–149, Abstr.. Abstrakt w: TransNav 2019 : abstracts of papers presented during the 13\textsuperscript{th} international conference on Marine navigation and safety of sea transportation : Gdynia, 12–14 June 2019 / eds. Adam Weintrit, Tomasz Neumann. [Gdynia : s.n.], [2019]. S. 71
- Hönisch B. i inni, (2012) The Geological Record of Ocean Acidification, Science, Vol 335, Issue 6072, pp. 1058-1063, DOI: 10.1126/science.1208277, zródło: https://www.science.org/doi/10.1126/science.1208277.;
- Huber M., Knutti R., (2012) Anthropogenic and natural warming inferred from changes in Earth's energy balance, Markus Huber & Reto Knutti, Nature Geoscience volume 5, pages31–36, źródło: https://www.nature.com/articles/ ngeo1327)
- Mazurkiewicz Maciej, Uliasz-Bocheńczyk Alicja, Mokrzycki Eugeniusz, Piotrowski Zbigniew, Pomykała Radosław, (2005) Metody separacji i wychwytywania CO2, Polityka Energetyczna, Tom 8 G Zeszyt specjalny G 2005, PL ISSN 1429-6675
- 16. Ridgwell A., Schmidt D. N., (2010) Past constraints on the vulnerability of marine calcifiers to massive carbon dioxide release. Nat. Geosci. 3, 196.;
- 17. Sharma R., (2017) Deep-sea mining: resource potential, technical and environmental considerations. Springer International Publishing AG,
- 18. SPC (2013) Deep sea minerals: sea-floor massive sulphides. A physical, biological, environmental, and technical review. In: Baker E, Beaudoin Y (Eds.), Vol. 1A, Secretariat of the Pacific Community, Sydney
- 19. The Royal Society (2017) Future ocean resources [https://royalsociety.org/~/media/policy/ projects/future-oceans-resources/future-of-oceans-evidence-pack.pdf]

*On the Possibility of Using Carbon Dioxide as an energy Carrier for Transport from the Seabed* Achieving the 50% reduction in CO<sub>2</sub> emissions set by the European Union by 2050 is impossible without developing technologies for capturing carbon dioxide and its safe storage. As our everyday lives are increasingly influenced by public, scientific and political debates on global warming (from extreme weather phenomena to melting glaciers), which often result in legal regulations, appropriate technologies should be developed to eliminate the causes of these phenomena. Therefore, reducing anthropogenic carbon dioxide emissions, which have a significant impact on the greenhouse effect, is one of the most important problems to be solved in the field of broadly understood environmental protection (Mazurkiewicz et al., 2005). The seas and oceans, covering approximately 70% of the globe's surface, play a key role in the absorption of anthropogenic CO<sub>2</sub> emissions into the atmosphere. For several years, the authors have been conducting research related to the transport of excavated material from great depths and have presented several concepts (Filipek W., Broda K.: 2016, 2017, 2018, 2019, 2023). In this article, the authors, following the global trend regarding the management of CO, of anthropogenic origin, attempted to use it as a working medium for transport from the seabed. In their considerations, the authors focused mainly on the usable energy stored in the analyzed working medium. The authors are aware of the negative effects of carbon dioxide on the marine environment. Nevertheless, we found it necessary, taking into account future research on the use of this working medium, to first consider the so-called open system, i.e. free exchange of CO<sub>2</sub> between the transport module and the surroundings. From our point of view, this is important information that is a reference point for future concepts of using this medium in the so-called closed system, i.e. assuming that there is no transmission of CO<sub>2</sub> to the marine environment.

Keywords: marine mining, transport from great depths, autonomous transport module