

Izotermy sorpcji gazu przy różnych obciążeniach okólnych węgla

BARBARA DUTKA MATEUSZ KUDASIK

Instytut Mechaniki Górotworu PAN; ul. Reymonta 27, 30-059 Kraków

Streszczenie

Praca podejmuje aspekty bilansowania gazu zasorbowanego przez próbkę węglową przy różnych obciążeniach okólnych węgla. Próbkę nasycano CH_4 do kolejnych ciśnień równowagi sorpcyjnej. Dla każdego punktu równowagi sorpcyjnej, przy utrzymywaniu stałego ciśnienia CH_4 , węgiel poddawano cyklom sorpcji-desorpcji poprzez bezpośrednią zmianę obciążenia okólnego wywieranego na próbkę. Badano wpływ zmian zewnętrznego obciążenia okólnego próbki na proces sorpcji CH_4 . Szczególną uwagę poświęcono zagadnieniu odwracalności, inicjowanych poprzez zmianę obciążenia, procesów sorpcyjnych. Autorską aparaturę wysokociśnieniową do pomiarów sorpcji gazu w warunkach obciążenia okólnego próbki, na której przeprowadzone zostały badania, rozbudowano o część pozwalającą na śledzenie procesu desorpcji. Dokonana modyfikacja pozwala badać w sposób bezpośredni relację pomiędzy pojemnością sorpcyjną węgla i obciążeniem, jak również kompleksowo dokonywać rejestracji procesów sorpcji/desorpcji wraz z pomiarami efektów odkształceniowych próbki (pęcznienie/kontrakcja).

Słowa kluczowe: węgiel, pojemność sorpcyjna, pęcznienie/kontrakcja, sorpcja/desorpcja, metan, obciążenie okólne

1. Wstęp

W roku 2009 przedstawiono aparaturę do badania wpływu obciążeń mechanicznych na właściwości sorpcyjne sorbentu (Dutka i in., 2009). Aparatura ta umożliwiła prowadzenie badań sorpcyjnych węgla metodą wolumetryczną w warunkach zmiennego ciśnienia sorpcji (Pillalamarry i in., 2011). Obciążenie okólne wywierane na próbkę realizowane było za pomocą siłownika pneumatycznego. Wadą takiego rozwiązania była niestabilność utrzymywania obciążenia wywieranego na próbkę oraz brak możliwości rejestrowania zmian objętości próbki wywoływanych sorpcją gazu. Wstępne badania na prototypie urządzenia wykazały istnienie wpływu obciążenia na zmianę pojemności sorpcyjnej węgla względem CO_2 . W roku 2010 aparaturę uzupełniono o sorpcjomat (Dutka i in., 2010), umożliwiający prowadzenie pomiarów sorpcji w warunkach stałego ciśnienia gazu. Ponadto, siłownik pneumatyczny zaopatrzonego w czujnik przemieszczenia rejestrujący zmiany objętości próbki. Badania potwierdziły efekt zwiększania pojemności sorpcyjnej węgla w wyniku redukcji obciążenia okólnego wywieranego na próbkę oraz efekt zmniejszania pojemności sorpcyjnej węgla ze wzrostem obciążenia próbki. Rezultatem przeprowadzonych badań był również pomiar pęcznienia sorbentu węglowego, jakie towarzyszyło procesowi sorpcji CO_2 na obciążonej okólnie próbce. W 2011 roku aparatura do badań właściwości sorpcyjnych węgla w warunkach obciążenia przeszła gruntowne modyfikacje. Niesprawdzający się w stabilizacji obciążenia siłownik pneumatyczny zastąpiono siłownikiem śrubowym sterowanym silnikiem krokowym (Dutka i in., 2011). Zmiana ta umożliwiła precyzyjną stabilizację obciążenia próbki przy jednoczesnym rejestrowaniu jej zmian objętościowych, wynikających z procesów sorpcyjnych. Przedstawiono liniową relację pomiędzy pęcznieniem próbki, a pojemnością sorpcyjną węgla względem CO_2 . Wykazano, że w zakresie obciążeń okólnych 4-29 MPa pęcznienie sorpcyjne zależne jest wyłącznie od sorpcji CO_2 , natomiast nie zależy od obciążenia próbki.

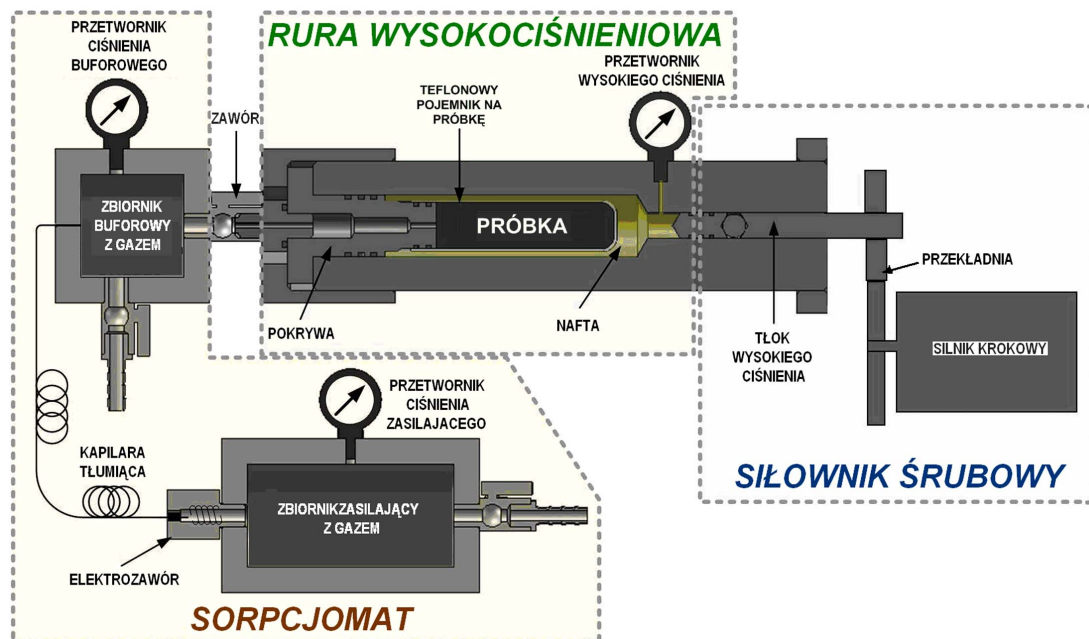
W 2012 roku istotną zmianą w budowie aparatury była rozbudowa sorpcjomatu o gałąź desorpcyjną, dzięki czemu możliwe jest prowadzenie badań sorpcyjnych w warunkach izobarycznych. Można zatem wywoływać desorpcję bądź sorpcję gazu w sorbencie węglowym poprzez, odpowiednio, zwiększenie bądź redukcję obciążenia okólnego próbki. Istotną zmianą była też próbka węglowa poddawana badaniom. W poprzednich latach miała ona postać ziarnistą, przez co duża część zmian objętości próbki pod wpływem obciążenia i sorpcji mogła odbywać się kosztem dużej przestrzeni międzyziarnowej próbki. W obecnej formie próbka węglowa poddawana badaniom ma postać brykietu węglowego.

Znajomość właściwości sorpcyjnych węgla względem gazów takich jak CH_4 , zwłaszcza w odniesieniu do warunków *in situ*, ma istotne znaczenie dla procesów przebiegających w warunkach naturalnych takich jak: sorpcja wymienna CO_2/CH_4 celem sekwestracji CO_2 z równoczesnym odzyskiem CH_4 , zjawiska wyrzutów skał i gazów itp. Stan równowagi sorpcyjnej może zostać zaburzony poprzez zmianę parametrów termodynamicznych układu węgiel-gaz. W warunkach laboratoryjnych przy utrzymywaniu warunków izobaryczno-izotermicznych wykazano, iż sorpcja gazu może być inicjowana również zmianą obciążenia okólnego wywieranego na próbkę. Obserwowane zjawiska mogą mieć związek z właściwościami odkształceniowymi węgla pod wpływem procesów sorpcyjnych (Dutka i in., 2011). Badania dotyczące właściwości sorpcyjno-odkształceniowych węgla względem CH_4 (próbki nieobciążone) wskazują na pełną odwracalność procesów sorpcji-desorpcji inicjowanych wzrostem/redukcją ciśnienia sorbatu (Dutta i in., 2011).

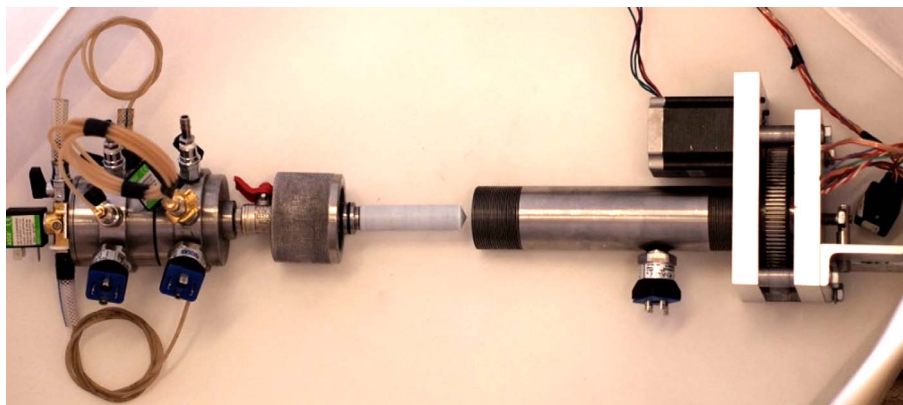
Celem prezentowanych w niniejszej pracy badań było wyznaczenie izoterm sorpcji CH_4 dla węgla o bardzo niskim stopniu uwęglenia przy różnych obciążeniach okólnych próbki. Kolejne punkty izoterm uzyskiwane były poprzez bezpośrednią zmianę obciążenia okólnego próbki, przy utrzymywaniu stałego ciśnienia sorbatu (CH_4). Badano występowanie, bądź jego brak, efektu odwracalności procesów desorpcji-sorpcji CH_4 , inicjowanych zmianą obciążenia okólnego wywieranego na węgiel.

2. Stanowisko badawcze

Badania sorpcyjne w warunkach obciążenia okólnego próbki węglowej wykonano przy pomocy aparatury przedstawionej na rys. 1 i 2. Aparatura ta została szczegółowo opisana w latach 2009-2011 (Dutka i in., 2009, 2010, 2011).



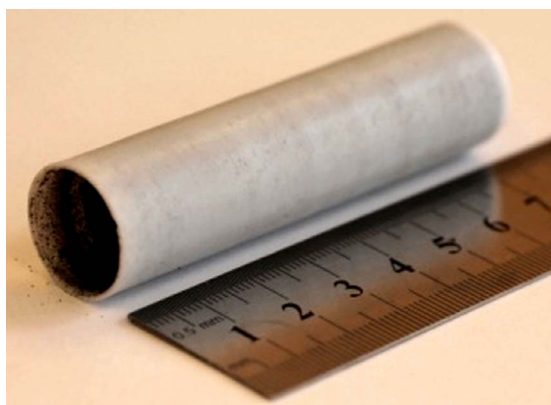
Rys. 1. Schemat aparatury wysokociśnieniowej do pomiarów sorpcyjno-desorpcyjnych



Rys. 2. Zdjęcie aparatury do badań sorpcyjnych w warunkach obciążenia okólnego próbki

3. Materiał badawczy

Badaniom sorpcyjnym poddano węgiel niskowęglony ($R_0 = 0.47\%$, $V^{daf} = 30.69\%$) pochodzący z KWK „Sobieski” (pokład 209). Próbka węglowa została przygotowana poprzez brykietowanie materiału węglowego o klasie ziarnowej 0.2-0.25 mm. Brykiet węglowy formowano w pojemniku teflonowym na prasie hydraulicznej dociskiem 32 MPa. Gotowy brykiet posiadał masę 13.7 g, porowatość 14.1%. Na rys. 3 pokazano próbkę gotową do umieszczenia w rurze wysokociśnieniowej.



Rys. 3. Próbka (brykiet węglowy) przygotowany do badań

4. Wyniki

4.1. Procedura eksperymentu

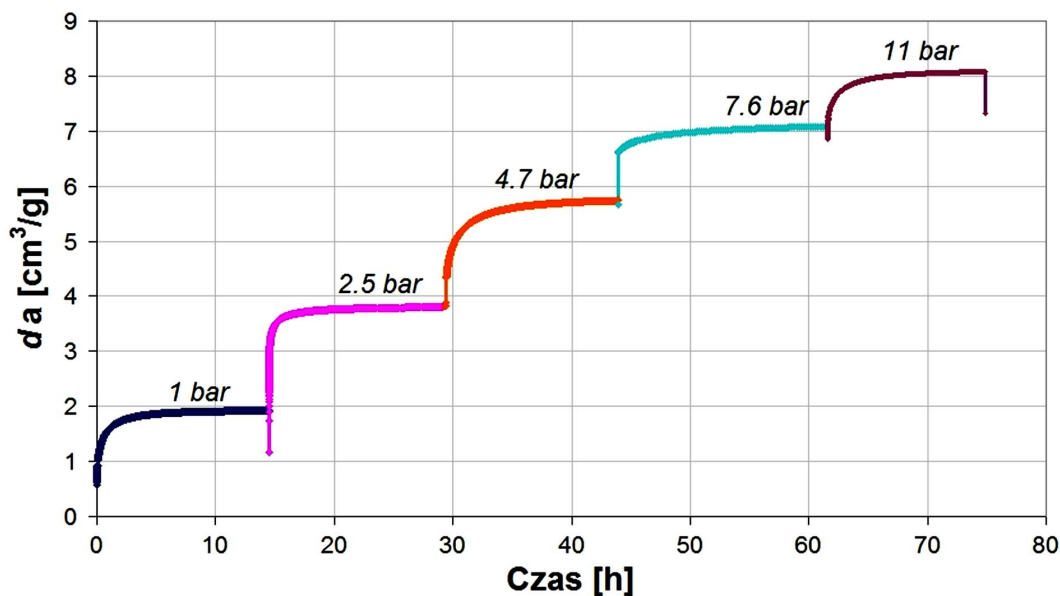
Badano sorpcję CH_4 oraz mierzono efekty zmian objętości próbki węgla towarzyszące procesom sorpcyjnym (desorpcja-sorpcja). Procedura pomiarowa składała się z następujących etapów:

- odpompowanie próbki,
- docisk próbki do zewnętrznego obciążenia wyjściowego (ciśnienie okólne 5 MPa) i nasycanie jej CH_4 do stanu równowagi sorpcyjnej przy stałym ciśnieniu gazowego sorbatu p_{CH_4} ,
- zwiększenie docisku próbki kolejno od 5 do 8 MPa, od 8 do 15 MPa, od 15 do 30 MPa powodujące uwalnianie gazu z próbki i przejście do stanu ustalenia się nowej równowagi sorpcyjnej przy stałym ciśnieniu p_{CH_4} ,
- redukcja docisku próbki kolejno od 30 do 15 MPa, od 15 do 8 MPa, od 8 do 5 MPa powodująca akumulację gazu w próbce do ustalenia się stanu nowej równowagi sorpcyjnej przy stałym ciśnieniu p_{CH_4} .

Pomiary przeprowadzono w temperaturze $35 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

4.2. Nasywanie CH_4 przy obciążeniu 5 MPa

Nasywanie próbki przy kolejnych wartościach ciśnienia sorbatu ($p_{\text{CH}_4} = 1, 2.5, 4.7, 7.6, 11$ bar), przy wyjściowym obciążeniu okólnym próbki 5 MPa, przedstawiono na rys. 4. Średni czas ustalania się równowagi sorpcyjnej podczas procesu nasywania próbki badanego węgla wynosił 15 h. Pomiędzy kolejnymi wzrostami ciśnienia CH_4 realizowano cykle desorpcja-sorpcja, które inicjowane były wzrostem bądź redukcją obciążenia okólnego próbki. Jak widać z rys. 4, w niektórych miejscach punkt wyjściowy krzywych nasywania znajduje się poniżej poziomu uzyskanego przy uprzednim ciśnieniu sorbatu (krzywe przy $p_{\text{CH}_4} = 2.5$ oraz 11 bar). Jest to spowodowane niepełną odwracalnością procesów desorpcji-sorpcji CH_4 , poprzedzających kolejne dodawanie sorbatu.



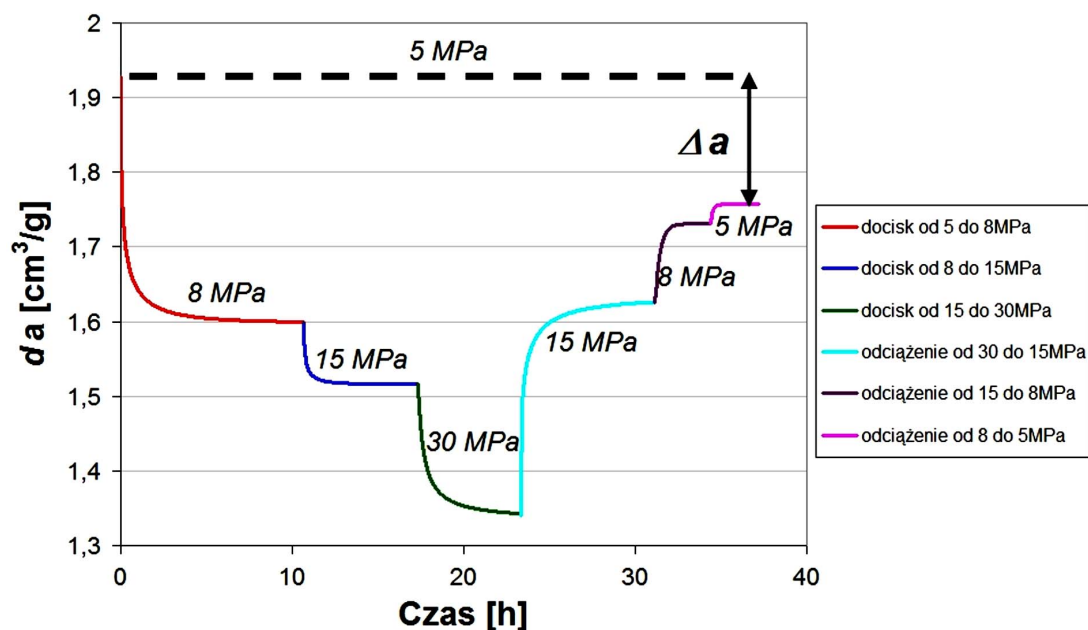
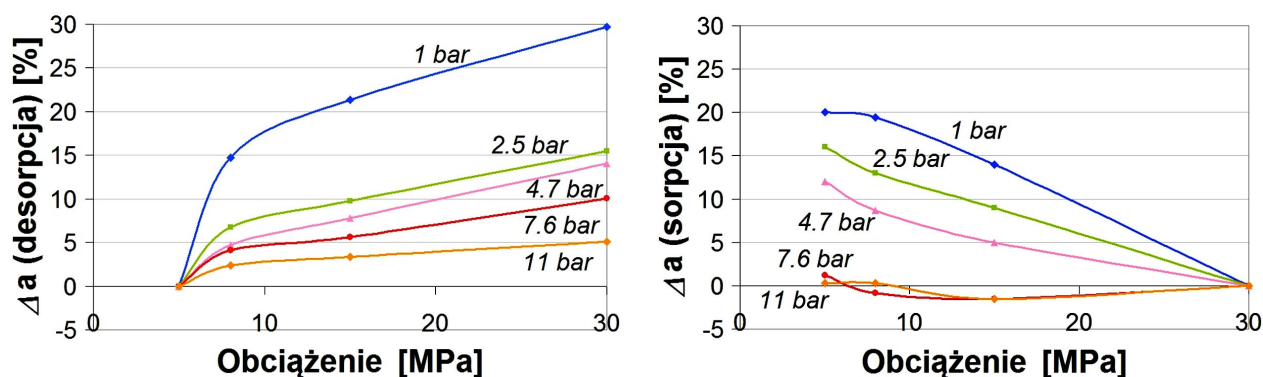
Rys. 4. Nasywanie próbki węglowej CH_4 przy kolejnych ciśnieniach sorpcji (obciążenie okólne 5 MPa)

4.3. Desorpcja/sorpcja CH_4 w wyniku zmian obciążenia

Na rys. 5 przedstawiono przykładowy cykl desorpcja-sorpcja realizowany przy stałym ciśnieniu sorbatu $p_{\text{CH}_4} = 1$ bar. Cykl inicjowany zmianami obciążenia okólnego próbki skutkowało uwalnianiem bądź też akumulacją gazu z lub do próbki węglowej. Jak widać z wykresu przedstawionego dla ciśnienia CH_4 wynoszącego 1 bar, po cyklu zwiększania obciążenia okólnego próbki od 5 do 8 MPa, od 8 do 15 MPa, od 15 do 30 MPa, a następnie redukcji obciążenia próbki od 30 do 15 MPa, od 15 do 8 MPa, od 8 do 5 MPa, pojemność sorpcyjna węgla zmieniła się o wartość wynoszącą Δa . Oznacza to, że procesy desorpcji-sorpcji CH_4 przy ciśnieniu 1 bar, nie były symetryczne, w pełni odwracalne. Przy ciśnieniach sorbatu 2.5 oraz 4.7 bar obserwowano pełną odwracalność desorpcji-sorpcji CH_4 . Oznacza to, że badany węgiel, po cyklu zwiększania obciążenia okólnego próbki od 5 do 8 MPa, od 8 do 15 MPa, od 15 do 30 MPa, a następnie redukcji obciążenia próbki od 30 do 15 MPa, od 15 do 8 MPa, od 8 do 5 MPa, uzyskiwał wyjściową pojemność sorpcyjną przy danej wartości ciśnienia równowagowego sorbatu p_{CH_4} ($\Delta a = 0$).

4.4. Pojemność sorpcyjna węgla i jej zmienność będąca wynikiem zmian obciążenia próbki

Względne zmiany pojemności sorpcyjnej węgla w kolejnych cyklach desorpcja-sorpcja zestawiono na rys. 6. Jak widać z przedstawionych wykresów, wpływ zmian zewnętrznego obciążenia na ilość sorbowanego CH_4 maleje w miarę zwiększania ciśnienia metanu (p_{CH_4}) podawanego do próbki. Świadczą o tym nachylenia prezentowanych krzywych. Przy ciśnieniach równowagowych CH_4 wynoszących 7.6 oraz 11.0 bar zmiany pojemności sorpcyjnej węgla powodowane redukcją obciążenia od 30 do 15 MPa, od 15 do 8 MPa oraz

Rys. 5. Cykl desorpcja-sorpcja realizowany przy stałym ciśnieniu CH_4 ($p_{\text{CH}_4} = 1 \text{ bar}$)Rys. 6. Względne zmiany pojemności sorpcyjnej węgla względem CH_4 będące wynikiem zmian obciążenia okólnego próbki

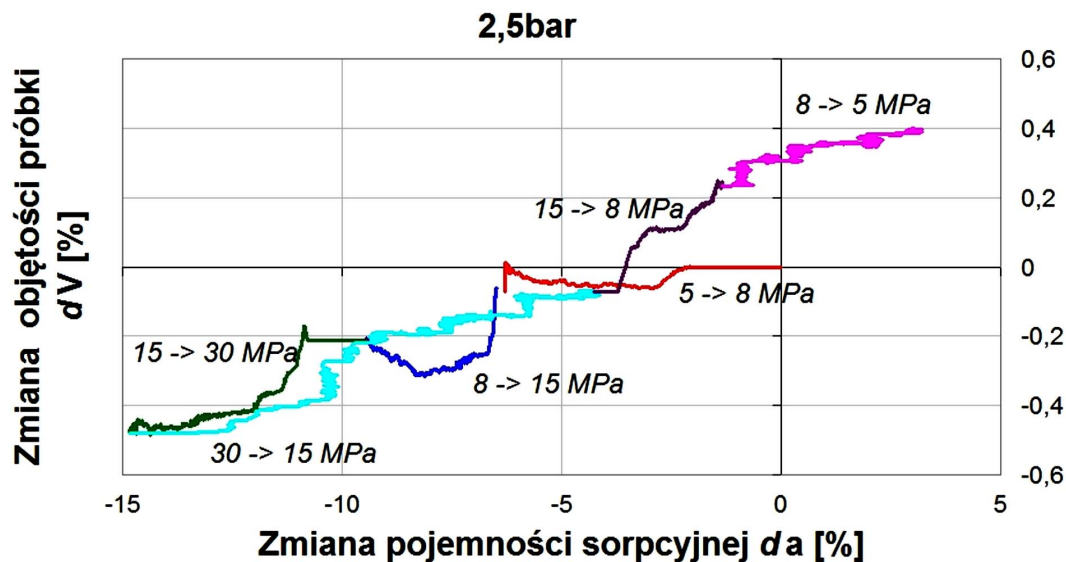
od 8 do 5 MPa były nieznaczne w porównaniu do zmian pojemności sorpcyjnej wynikających ze wzrostu obciążenia próbki od 5 do 8 MPa, od 8 do 15 MPa, od 15 do 30 MPa.

4.5. Relacja pomiędzy sorpcją CH_4 , a zmianami objętościowymi próbki węglowej

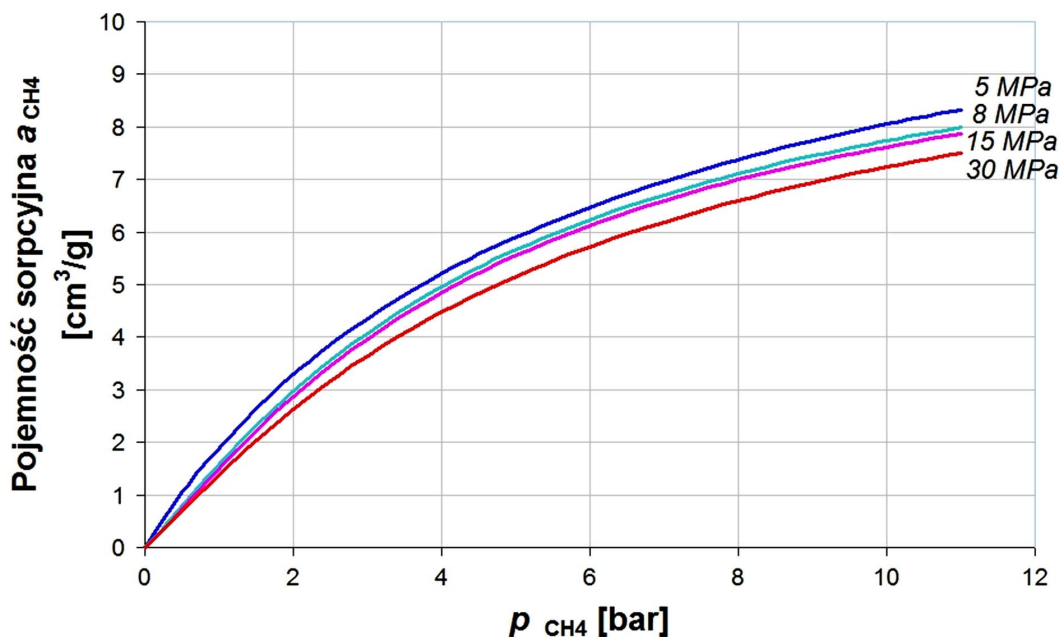
Przedstawione na rys. 7 zmiany objętości próbki obliczane były na podstawie przemieszczenia tłoka wymuszającego ciśnienie okólne działające na próbkę. Rezultat taki uzyskiwano po wykompensowaniu zmian objętości wynikających ze ściśliwości nafty oraz samego sorbentu węglowego. Jak widać z wykresu, węgiel pęcznieje podczas sorpcji CH_4 lub ulega kontrakcji podczas desorpcji CH_4 bez względu na wielkość obciążenia wywieranego na próbkę. Zmiany objętości próbki są nieznaczne, jednak wskazują na brak bezpośredniego wpływu obciążenia na efekty objętościowe towarzyszące procesom sorpcyjnym.

4.6. Izotermy sorpcji CH_4 przy różnych obciążeniach okólnych

Na bazie wyników uzyskanych przy nasycaniu próbki CH_4 przy obciążeniu okólnym 5 MPa (rys. 4), jak również cykli desorpcja-sorpcja inicjowanych wzrostem bądź redukcją obciążenia okólnego próbki wyznaczono izotermy sorpcji CH_4 przy różnych obciążeniach: 5, 8, 15 i 30 MPa (rys. 8). Do matematycznego opisu izoterm sorpcji CH_4 zastosowano równanie Langmuira-Freundlich'a.



Rys. 7. Zmiany objętości próbki towarzyszące procesom sorpcji/desorpcji CH_4 indukowanym zmianami obciążenia okólnego



Rys. 8. Izotermy sorpcji CH_4 przy różnych obciążeniach okólnych węgla

5. Podsumowanie

W zaprezentowanej pracy przeprowadzono pomiary sorpcyjne z CH_4 dla węgla o bardzo niskim stopniu uwęglenia oraz określono względne zmiany pojemności sorpcyjnej, będące wynikiem zmian obciążenia okólnego wywieranego na próbkę. Zaprezentowano relację pomiędzy pojemnością sorpcyjną węgla, a zmianami objętościowymi próbki węglowej, które towarzyszyły procesom sorpcji/desorpcji CH_4 powodowanym zmianami obciążenia okólnego próbki. Dla badanego węgla wyznaczono izotermy sorpcji CH_4 przy różnych obciążeniach okólnych próbek. Obserwowano niepełną odwracalność procesów desorpcji-sorpcji CH_4 w warunkach obciążenia okólnego próbki, szczególnie przy wyższych ciśnieniach sorpcji ($p_{\text{CH}_4} = 7.6, 11 \text{ bar}$).

Praca została wykonana w roku 2012 w ramach prac statutowych realizowanych w IMG PAN w Krakowie, finansowanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Literatura

1. Dutka B., Kudasik M., Topolnicki J., Wierzbicki M., 2009. *Komora do badań wpływu obciążeń mechanicznych na właściwości sorbentu*. Prace Instytutu Mechaniki Górotworu PAN, Tom 11, Nr 1-4, s. 15-20.
2. Pillalamarry M., Harpalani S., Liu, Gas S., 2011. *Diffusion behavior of coal and its impact on production from coalbed methane reservoirs*. International Journal of Coal Geology 86, s. 342–348.
3. Dutka B., Topolnicki J., 2010. *Obserwacja zmian pojemności sorpcyjnej i efektu pęcznienia ziarnistej próbki węgla kamiennego wymuszonych zmianami ciśnienia okólnego*. Prace Instytutu Mechaniki Górotworu PAN, Tom 12, Nr 1-4, s. 35-41.
4. Dutka B., Topolnicki J., 2011. *Badania właściwości sorpcyjno-odkształceniowych węgla w stanie obciążenia okólnego*. Prace Instytutu Mechaniki Górotworu PAN, Tom 13, Nr 1-4, s. 31-35.
5. Dutta P., Bhowmik S., Das S., 2011. *Methane and carbon dioxide sorption on a set of coals from India*. International Journal of Coal Geology 85, s. 289-299.

Isotherms of gas sorption under variable coal loading due to ambient conditions

Abstract

The study investigates the equilibrium condition of gas sorbed by a coal sample under various coal loading due to ambient conditions. The sample was saturated with CH₄ to reach the subsequent sorption equilibrium pressures. The pressure of CH₄ being held constant, for each sorption equilibrium point the sample was subjected to sorption-desorption cycles through direct changes of the ambient pressure acting upon coal. Testing was done to find out how changes of the external loading acting on the coal sample due to ambient conditions should affect the process of CH₄ sorption. Special attention is given to reversibility of the sorption processes triggered by load variations. The high-pressure apparatus designed by the authors was extended to incorporate the system for monitoring the sorption processes. This modification allows the relationship between the sorption capacity and the coal sample loading to be investigated by direct methods and the sorption/desorption processes to be registered alongside the results of strain measurements (coal swelling/ contraction).

Keywords: coal, sorption capacity, swelling/contraction, sorption/desorption, methane, ambient load