

Badania konkurencyjnej sorpcji CO₂ i CH₄ w warunkach izotermiczno-izobarycznych na węglu kamiennym

MATEUSZ KUDASIK, ANNA PAJDAK, NORBERT SKOCZYŁAS, MIROSLAW WIERZBICKI

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

Streszczenie

W ramach prac przeprowadzono badania konkurencyjnej sorpcji na węglu kamiennym z wykorzystaniem mieszanin CH₄ i CO₂ o różnym udziale procentowym składników. Do badań użyto próbki rozdrobnionego do ziaren węgla kamiennego pochodzącego z partii K pokładu 510 KWK „Wujek”, Ruch Śląsk. Eksperymenty sorpcji konkurencyjnej wykonano przy zastosowaniu autorskiej aparatury sorpcyjnej, gwarantującej izobaryczne oraz izotermiczne warunki prowadzenia eksperymentu. Wyznaczono izotermy sorpcji dla czystego CH₄ i CO₂ oraz dla mieszanin CO₂-CH₄ w których udział CO₂ wynosił: 84%, 65%, 42%, 23%. Dla poszczególnych mieszanin otrzymano izotermy sorpcji, w których zaobserwowano systematyczny wzrost całkowitej pojemności sorpcyjnej wraz ze wzrostem udziału CO₂ w mieszaninie. Po każdej izotermie badana próbka węgla poddawana była dodatkowo niskociśnieniowej sorpcji gazowej w temperaturze 273 K z wykorzystaniem czystego CO₂ jako sorbatu na urządzeniu ASAP 2020. Analiza ta miała na celu sprawdzenie, czy po wykonaniu badań sorpcji konkurencyjnej nastąpiła zmiana w strukturze próbek węglowych w aspekcie ich zdolności sorpcyjnych. Analizy nie wykazały znaczących zmian w wartości ich parametrów strukturalnych oraz w zdolności sorpcyjnej i w rozkładzie objętości ich porów.

Słowa kluczowe: sorpcja konkurencyjna; sorpcja wymienna CO₂ i CH₄; węgiel kamienny; sekwestracja CO₂

1. Wstęp

Problemy środowiskowe związane z konsekwencjami emisji CO₂ skłaniają naukowców do poszukiwania rozwiązań technologicznych, pozwalających na składowanie sekwestrowanego ze spalin CO₂. Koncepcja składowania geologicznego jest znana od kilku dekad. Węgiel, ze względu na swoje właściwości, jest skałą, która w sprzyjających warunkach geologicznych jest najbardziej obiecującym magazynem CO₂.

Jednym z potencjalnych sposobów składowania CO₂ jest wykorzystanie sorpcji wymiennej CO₂ i CH₄ na węglu kamiennym. Metoda ta jest konsekwencją selektywnej sorpcji węgla względem CO₂ [Cui i in., 2003; Mazumder i Wolf, 2008]. Dodatkową zaletą tego sposobu magazynowania jest możliwość odzyskiwania metanu (ECBM – enhanced coal bed methane recovery). Uzasadnia to prowadzenie badań nad mechanizmami tego zjawiska.

Węgiel kamienny jest bardzo dobrym sorbentem, w szczególności w odniesieniu do związków o prostej budowie (CO₂, H₂O). Na jego chłonność sorpcyjną wpływa szereg czynników, m.in.: temperatura procesu sorpcji, zawartość w węglu wilgoci, popiołu, stopień metamorfizmu węgla, rozmiaru i kształtu porów, właściwości sorbowanego gazu, ciśnienia procesu, potencjału oddziaływania między sorbowanym gazem a powierzchnią węgla.

Węgiel jest heterogeniczną skałą zbiornikową dla gazu, można go traktować jako specyficzny kolektor gazu. Charakteryzuje się brakiem ścisłego związku pomiędzy powierzchnią porowatą a objętością porów, występowaniem fazy elastycznej, w której zachodzi absorpcja gazów oraz dużą niejednorodnością strukturalną (budowa porowata, koloidalna, polimeropodobna). Udział makro i mezoporów w pojemności sorpcyjnej węgla jest niewielki, chociaż pory te mają znaczącą rolę w procesach migracji gazów [Clarkson i Bustin, 1999; Mastalerz i in., 2004]. Znaczący udział w budowie porowatej węgla mają mikro i submikropory, które stanowią ponad 90% całkowitej przestrzeni porowej w węglu. Submikropory są

elastyczne, mają wymiary porównywalne do wymiarów pojedynczych cząsteczek sorbatu. Wymagają pokonania znacznej bariery energetycznej, potrzebnej do rozsunięcia ich ścianek [Czapliński, 1994; Żyła, 2000; Liu i in., 2013].

Różnice w efektywności penetracji molekuł CO_2 i CH_4 uwarunkowane są mniejszym rozmiarem cząstek CO_2 i jego niższą energią aktywacji, dzięki czemu mogą łatwiej penetrować pory niedostępne dla innych gazów [Reucroft i Sethuraman, 1987; Mahajan, 1991; Krooss i in., 2002]. Dytlenek węgla jest bardzo dobrze sorbowany w materiałach węglowych, cechuje go częściowa rozpuszczalność w materiałach węglowych, podczas procesu pęcznienia wnika przez fazę organiczną (strukturę molekularną) w pory zamknięte, niedostępne dla innych gazów. Ponadto CO_2 i CH_4 znacznie różnią się kinetycznym rozmiarem cząstek ($\text{CO}_2 = 0.323 \text{ nm}$, $\text{CH}_4 = 0.399 \text{ nm}$) i strukturą przestrzenną. Molekuły CO_2 ułożone są w sposób liniowy i są spolaryzowane. Molekuły CH_4 posiadają natomiast naturę apolarną, tetraedryczną. Gazy te różnią się gęstością oraz są w inny sposób transportowane w strukturach kopolimeru węglowego, ze względu na inne właściwości energetyczne.

Procesy sorpcji wymiennej są skomplikowane z powodu oddziaływań pomiędzy CO_2 , a CH_4 w warunkach konkurencyjnej sorpcji [Ceglarska-Stefańska i Zarębska, 2002] oraz dyfuzji przebiegającej w przeciwnych kierunkach. Ponadto, przebieg procesu komplikuje zróżnicowane pęcznienie węgla w obecności CH_4 i CO_2 [Mazumder i Wolf, 2008]. Efekt ten pociąga za sobą lokalne zmiany przepuszczalności węgla zachodzące w trakcie procesu sorpcji wymiennej.

Literatura przedmiotu jest dość obszerna. Od wczesnych lat osiemdziesiątych znane są prace opublikowane przez [Fulton i in., 1980; Shi i Durucan, 2003; Wolf i in., 2004; Yu i in., 2008; Mazumder i Wolf, 2008; Wang i in., 2010]. Konkurencyjna sorpcja jest także istotna z punktu widzenia procesów separacji mieszanin gazowych. Modele separacji gazów poprzez procesy sorpcyjne opierają się na tych samych zasadach co eksperymenty zatłaczania CO_2 . Proces sorpcji wymiennej w aspekcie podziemnego składowania CO_2 z odzyskiem CH_4 badano w warunkach laboratoryjnych: [Wolf, 1999; Wolf i in., 2004; Hamelinck i in., 2006; Parakh, 2007; Yu i in., 2008; Mazumder i in., 2008; Jessen i in., 2008; Liang i in., 2011; Bhowmik i Dutta, 2011; Dutka i in., 2012; Dutka i in., 2013]. Na podstawie niektórych badań eksperymentalnych związanych z zatłaczaniem CO_2 , opracowano również modele symulujące proces wymiany sorpcyjnej: [Shi i Durucan, 2003, 2008; Shi i in., 2008; Pini i in., 2011; Seto i in., 2009; Wang i in., 2007; Topolnicki i in., 2013].

Udowodnione jest, że sorpcja gazu CO_2 w węglach jest co najmniej dwa razy większa niż sorpcja CH_4 . W niektórych przypadkach, udokumentowanych w literaturze naukowej, relacja pojemności sorpcyjnych CO_2/CH_4 może osiągać stosunek do 8/1 [Krooss i in., 2002; Rodrigues i Lemos de Soussa, 2002].

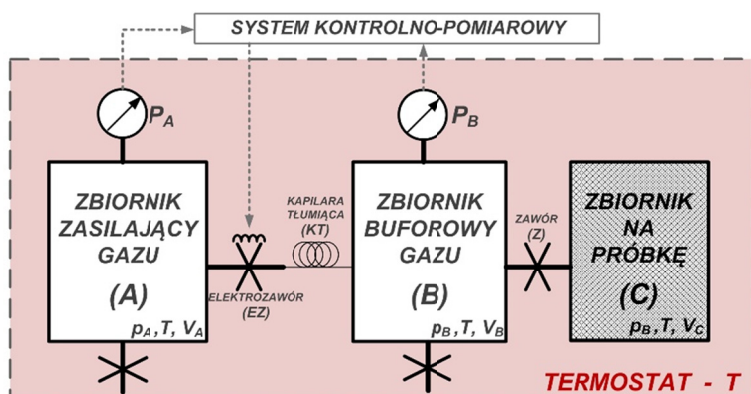
Jak wynika z doniesień literaturowych, sorpcja z udziałem CO_2 tworzy w węglu kamiennym nowe warunki, odpowiedzialne za zmiany struktury porowej. Po sorpcji CO_2 może dojść do zwiększenia objętości porów w węglu, co bezpośrednio przyczynia się do zwiększenia porowatości i tym samym pojemności sorpcyjnej [Liu i in., 2010, 2013; Yang i in., 2011].

2. Metodyka badawcza

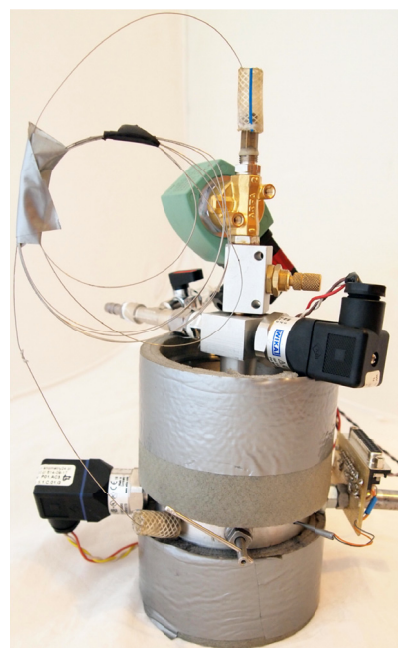
Do badań konkurencyjnej sorpcji CO_2 i CH_4 użyto węgiel kamienny pochodzący z partii K pokładu 510 KWK „Wujek”, Ruch Śląsk. Analiza techniczna wykazała, iż zawartość popiołu w węglu wyniosła 15.40%, zawartość części lotnych 23.42%, a zawartość wilgoci 1.28%. Próbką kawałkowa węgla została rozdrobiona i przesiana. Do badań wykorzystano klasę ziarnową 0.125-0.200 mm. Wykorzystując metodą wielokrotnego rozdziału stożka przygotowano sześć próbek P1-P6.

Cel badań zakładał wykonanie cykli izoterm sorpcji konkurencyjnej na próbkach węgla z wykorzystaniem czystych gazów CO_2 i CH_4 oraz mieszaniny gazowej CO_2 i CH_4 , w których udział CO_2 wynosił: 84%, 65%, 42%, 23% oraz badań chromatograficznych składu mieszaniny tych gazów po osiągnięciu stanu równowagi sorpcyjnej. Kolejno przeprowadzono badania niskociśnieniowej adsorpcji gazowej z wykorzystaniem czystego CO_2 jako sorbatu.

Eksperymenty sorpcyjne przeprowadzone zostały na autorskim urządzeniu – sorpcjomacie manometrycznym [Kudasik, 2016], zapewniającym izobaryczne i izotermiczne warunki prowadzenia eksperymentu. Schemat ideowy oraz zdjęcie sorpcjomatu manometrycznego przedstawione zostały na rysunkach 1 i 2. Analizę chromatograficzną wykonano przy wykorzystaniu chromatografu gazowego SRI 8610C firmy SRI Instrument Corporation.



Rys. 1. Schemat ideowy sorpcjomatu manometrycznego



Rys. 2. Sorpcjomat manometryczny

Dla każdej mieszaniny CO₂ i CH₄ wyznaczono izotermę sorpcji. Pojedyncze punkty sorpcyjne dla każdej z izoterm, wykonywane były zgodnie z ustaloną procedurą pomiarową, która składała się z następujących po sobie etapów:

- Etap 1): Odpompowanie próbki do próżni rzędu 10⁻⁵ bar w temperaturze pomiaru, przez okres 24 godzin.
- Etap 2): Nasycanie próbki mieszaniną gazową CO₂-CH₄ o znanym udziale procentowym, przy zadanym ciśnieniu nasycania (1 bar; 2 bar; 5 bar; 10 bar), przez okres 24 godzin.
- Etap 3): Analiza chromatograficzna stężenia komponentów mieszaniny gazowej w zbiorniku na próbkę, po osiągnięciu stanu równowagi sorpcyjnej.

Przy zastosowanej klasie ziarnowej 0.125-0.200 mm i typowych i wartościach efektywnych współczynników dyfuzji w zakresie $D_e = 10^{-9}$ -10⁻⁸ cm²/s, charakterystycznych dla węgla Górnośląskiego Zagłębia Węglowego, okres ten uznano za wystarczający do osiągnięcia stanu zbliżonego do warunków równowagi sorpcyjnej.

Dla każdej próbki procedura pomiarowa wyznaczania pojedynczego punktu sorpcyjnego powtarzana była czterokrotnie, za każdym razem przy wyższym ciśnieniu nasycania (etap 2). Warunki pomiarów dla badań sorpcji konkurencyjnej przedstawiono w tab. 1.

Tab. 1. Warunki pomiarów sorpcji konkurencyjnej

Próbka	Mieszanina gazowa [%]		Ciśnienie nasycania [bar]	Temperatura pomiaru [K]
	CH ₄	CO ₂		
P1	100.0	0.0	1; 2; 5; 10	313
P2	77.6	23.4		
P3	58.0	42.0		
P4	35.5	64.5		
P5	16.1	83.9		
P6	0.0	100.0		

Po wyznaczeniu izoterm sorpcji konkurencyjnej próbki poddawane były badaniom niskociśnieniowej sorpcji gazowej w temperaturze 273 K, z wykorzystaniem czystego CO₂ jako sorbatu, na urządzeniu ASAP 2020 firmy Micromeritics Instruments Corporation. Przed pomiarem każdą próbkę odgazowywano do ciśnienia 10⁻⁶ bar przez czas 24 godzin i wygrzewano w temperaturze 363 K przez 4 godziny. Pomiar przeprowadzono w zakresie ciśnienia absolutnego 0-1 bar. W oparciu o uzyskane izotermie oraz wybrane

teoretyczne modele procesów sorpcyjnych, dedykowane dla materiałów węglowych [Pajdak, 2015], określono graniczną chłonność sorpcyjną oraz parametry strukturalne próbek: powierzchnię właściwą Langmuira, objętość przestrzeni porowej, średni wymiar, rozkład objętości porów, zgodnie z modelem Horvath i Kawazoe (HK) [Horvath i Kawazoe, 1983], charakterystyczną energię adsorpcji, zgodnie z założeniami teorii objętościowego zapełniania mikroporów Dubinina i Astakhova (DA) [Dubinin, 1975].

Analizy niskociśnieniowej sorpcji gazowej miały na celu porównanie parametrów strukturalnych w próbkach przed i po procesie konkurencyjnej sorpcji. Określono, w jakim stopniu proces ten, przy różnych stężeniach mieszaniny CO_2 i CH_4 , wpłynął na zmianę struktury poszczególnych próbek węglowych oraz czy zmiany te miały jednoznaczny trend.

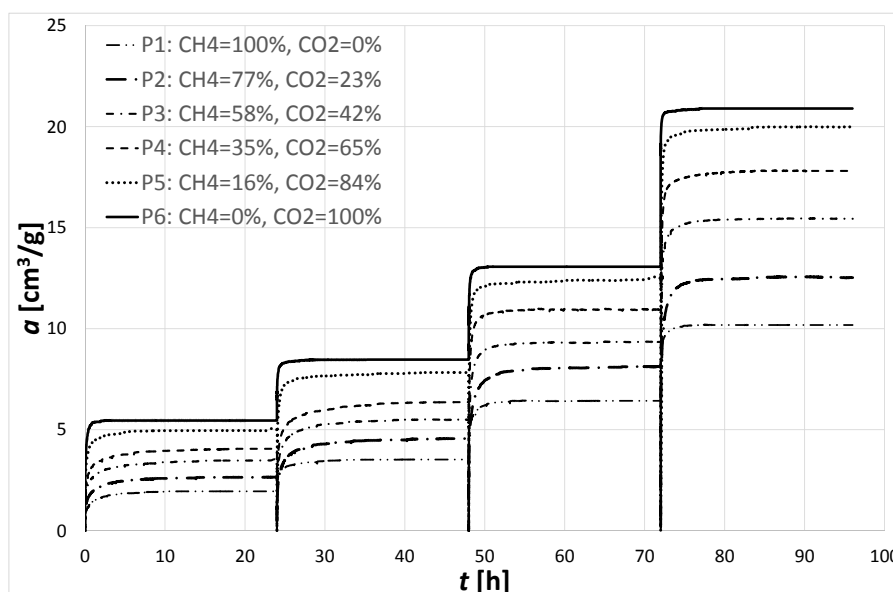
3. Wyniki pomiarów

Przeprowadzone badania polegały na rejestracji czasowych zmian sorpcji mieszanin gazowych CH_4 - CO_2 w próbkach węgla rozdrobnionych do ziaren, przy wykorzystaniu sorpcjomatu manometrycznego, gwarantującego izobaryczne warunki pomiaru. Porównaniu podlegały parametry opisujące kinetykę zachodzących procesów oraz pojemność sorpcyjną przy różnych ciśnieniach sorpcji, w zależności od stężeń mieszanin gazowych CH_4 - CO_2 , którymi nasycano próbki. Każdorazowo po procesie sorpcji określano wartości parametrów strukturalnych próbek.

Wszystkie wyniki zarejestrowanych pomiarów przeliczone zostały w odniesieniu do warunków normalnych ciśnienia i temperatury. Ilość metanu związanego sorpcyjnie przeliczona została na czystą substancję węglową.

3.1. Kinetyki nasycania

Kinetyki nasycania wszystkich próbek, w warunkach pomiaru podanych w tabeli 2, przedstawione zostały na rysunku 3.



Rys. 3. Kinetyki nasycania wszystkich próbek mieszaninami gazów CO_2 - CH_4 o różnych stężeniach

Kinetyka procesów sorpcji i transportu gazu, zachodzących w układzie węgiel-gaz opisywana jest głównie za pomocą efektywnego współczynnika dyfuzji D_e . Najczęściej stosowanym modelem fizycznym do wyznaczania efektywnego współczynnika dyfuzji węgla jest model uniporowy, oparty na drugim równaniu Ficka. Model ten posiada wiele założeń i uproszczeń [Wierzbicki, 2011]. Jednym z takich założeń stosowalności modelu uniporowego, jest liniowość izoterm sorpcji. Stąd, w przeprowadzonych badaniach, wyznaczono wartość efektywnych współczynników dyfuzji na podstawie analizy kinetyk sorpcji przy

ciśnieniu nasycania 1 bar. Do wyzneczenia wartości efektywnych współczynników dyfuzji D_e , dla każdej próbki, wykorzystano wzór Timofiejew'a:

$$D_e = \frac{0.308 \cdot R_0^2}{\pi^2 \cdot t_{1/2}}$$

gdzie:

$t_{1/2}$ [s] – czas połówkowy procesu,

R_0 [mm] – promień zastępczy ziarna wyznaczony z zależności: $R_0 = \frac{1}{2} \sqrt[3]{\frac{2 \cdot d_1^2 \cdot d_2^2}{d_1 + d_2}}$, gdzie: d_1 i d_2 to granice wielkości ziarn badanej klasy ziarnowej.

Promień zastępczy dla zastosowanej klasy ziarnowej 0.125-0.200 mm wyniósł $R_0 = 0.078$ mm. Odczytując czas połówkowy $t_{1/2}$ z zarejestrowanych przebiegów nasycania, wyznaczono efektywny współczynnik dyfuzji nasycania próbek mieszaninami gazów CO₂-CH₄ (Tab. 2).

Tab. 2. Efektywne współczynniki dyfuzji nasycania próbek mieszaninami gazów CO₂-CH₄

Próbka	Czas połówkowy $t_{1/2}$ [s]	Efektywny współczynnik dyfuzji D_e [cm ² /s]
P1	714	$2.69 \cdot 10^{-9}$
P2	558	$3.44 \cdot 10^{-9}$
P3	399	$4.81 \cdot 10^{-9}$
P4	331	$5.80 \cdot 10^{-9}$
P5	125	$15.3 \cdot 10^{-9}$
P6	86	$22.3 \cdot 10^{-9}$

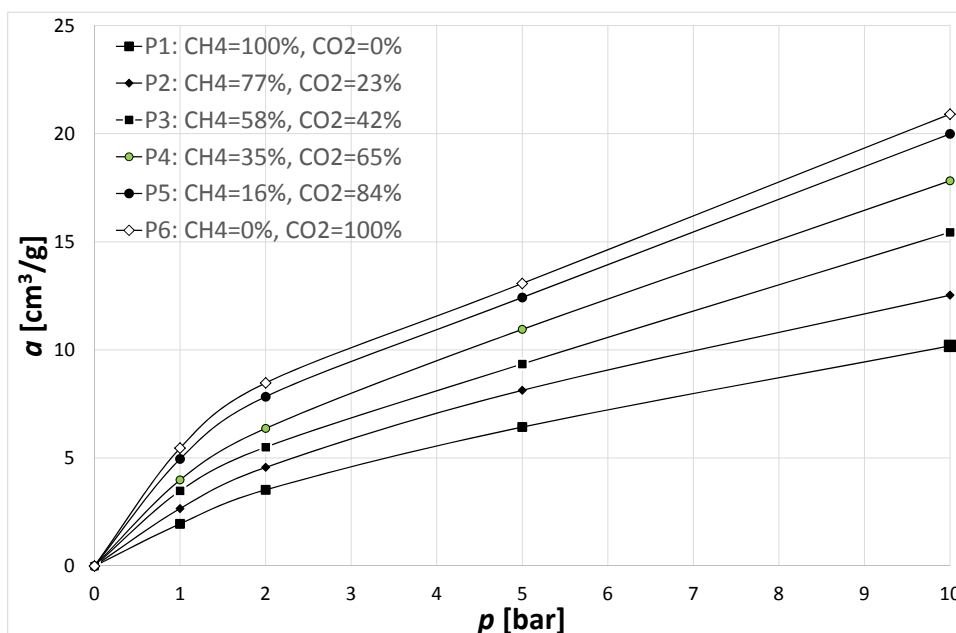
Wartości efektywnych współczynników dyfuzji CO₂ na węglu kamiennym są najczęściej o około rząd wielkości wyższe, od odpowiadających im wartości dla CH₄. Systematyczny wzrost wartości D_e przy wzrastającym stężeniu CO₂ w mieszaninie był zjawiskiem spodziewanym. W przypadku mieszanin należy spodziewać się na poziomie molekularnym bardziej skomplikowanych mechanizmów transportu niż dla gazów czystych. Trudno więc interpretować dyfuzję mieszaniny jako superpozycję dyfuzji jej poszczególnych składników.

3.2. Izotermy sorpcji

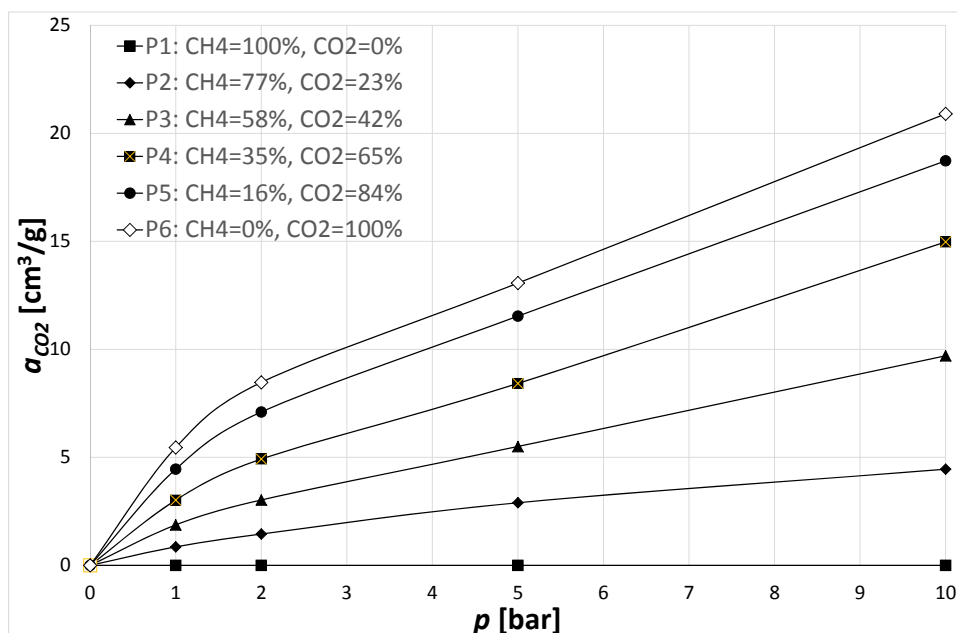
Na podstawie pojemności sorpcyjnych, zarejestrowanych w określonych warunkach pomiaru, wyznaczono izotermy sorpcji mieszanin gazowych dla poszczególnych próbek (Tab. 3, Rys. 4). W tabeli 3 przedstawiono zarówno sumaryczne ilości zasorbowanej mieszaniny gazowej CO₂-CH₄, jak również udział zasorbowanych składników CO₂ i CH₄ w poszczególnych próbkach. Stężenie zasorbowanych składników gazowych CO₂ i CH₄ określone zostało na podstawie bilansu składu mieszaniny gazowej w zbiorniku na próbkę sorpcjomatu manometrycznego, po ustaleniu się równowagi sorpcyjnej.

Tab. 3. Ilość zasorbowanych mieszanin gazowych CO₂-CH₄ w poszczególnych próbkach

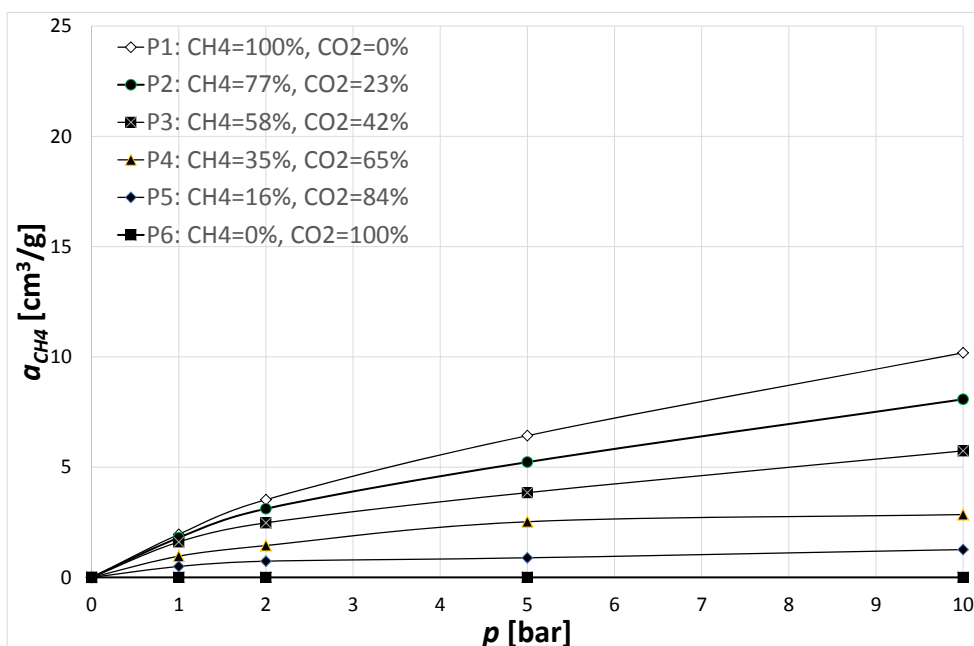
p [bar]	P1 (CH ₄ = 100%, CO ₂ = 0%)		P2 (CH ₄ = 77%, CO ₂ = 23%)		P3 (CH ₄ = 58%, CO ₂ = 42%)		P4 (CH ₄ = 35%, CO ₂ = 65%)		P5 (CH ₄ = 16%, CO ₂ = 84%)		P6 (CH ₄ = 0%, CO ₂ = 100%)			
	a_{CH_4} [cm ³ /g]	a [cm ³ /g]	a_{CH_4} [cm ³ /g]	a_{CO_2} [cm ³ /g]	a [cm ³ /g]	a_{CH_4} [cm ³ /g]	a_{CO_2} [cm ³ /g]	a [cm ³ /g]	a_{CH_4} [cm ³ /g]	a_{CO_2} [cm ³ /g]	a [cm ³ /g]	a_{CO_2} [cm ³ /g]		
1	1.95	2.66	1.80	0.86	3.48	1.61	1.87	3.98	0.96	3.02	4.95	0.50	4.45	5.46
2	3.52	4.56	3.11	1.45	5.50	2.47	3.03	6.37	1.44	4.92	7.83	0.73	7.10	8.47
5	6.43	8.13	5.23	2.90	9.35	3.85	5.50	10.95	2.52	8.42	12.42	0.89	11.54	13.07
10	10.18	12.53	8.08	4.45	15.44	5.74	9.70	17.82	2.85	14.97	19.99	1.26	18.73	20.90

Rys. 4. Izotermie sorpcji mieszanin gazowych CO₂-CH₄

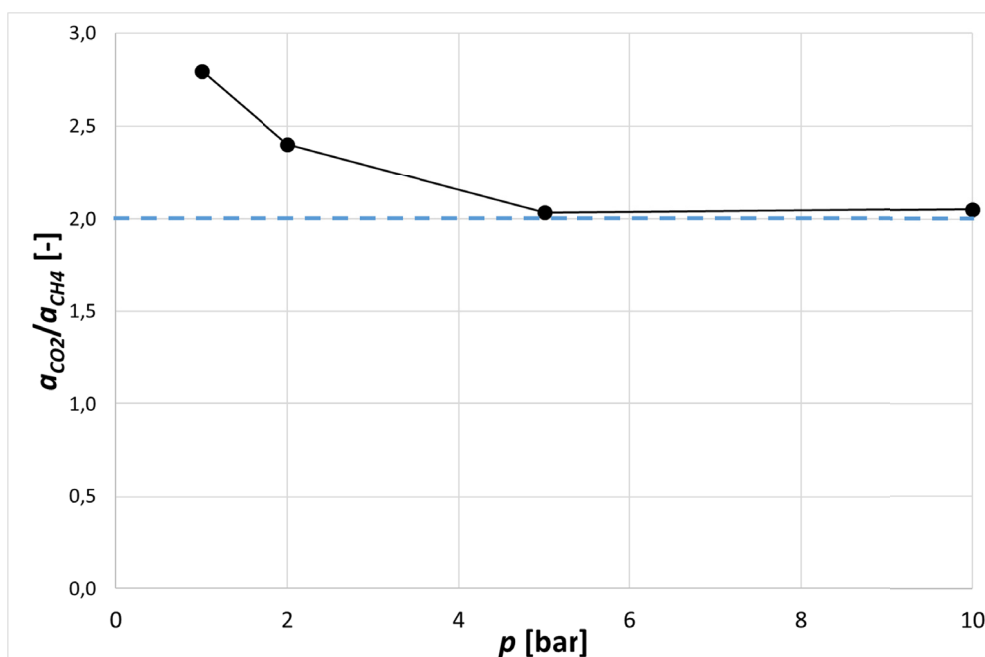
Wraz ze wzrostem stężenia CO₂ w mieszaninie gazowej, wzrastała sumaryczna ilość zasorbowanego gazu w próbce. Wynik ten potwierdził większą skłonność węgla do sorpcji CO₂ niż CH₄. Na rysunkach 5 i 6 przedstawiono ilość zasorbowanego CO₂ i CH₄ w badanych próbkach nasyconych mieszaninami gazów CO₂-CH₄.

Rys. 5. Ilość zasorbowanego CO₂ w próbkach węgla nasyconych mieszaninami gazów CO₂-CH₄

Większość badaczy procesu sorpcji konkurencyjnej CO₂-CH₄, do opisu właściwości sorpcyjnych węgla względem poszczególnych sorbatów gazowych, posługuje się stosunkiem pojemności sorpcyjnej sorbentu względem CO₂, do pojemności sorpcyjnej sorbentu względem CH₄. Stosunek sorpcji CO₂ do sorpcji CH₄ bywa często używany jako wskaźnik przydatności węgla do procesów ECBM [Li i in., 2010]. Zależność taka została również wygenerowana na podstawie badań na próbkach P1 (sorpcja czystego CH₄) i P6 (sorpcja czystego CO₂). Stosunek pojemności sorpcyjnej badanego węgla względem CO₂, do pojemności sorpcyjnej względem CH₄ przedstawiony został na rysunku 7.



Rys. 6. Ilość zasorbowanego CH_4 w próbkach węgla nasyconych mieszaninami gazów CO_2 - CH_4



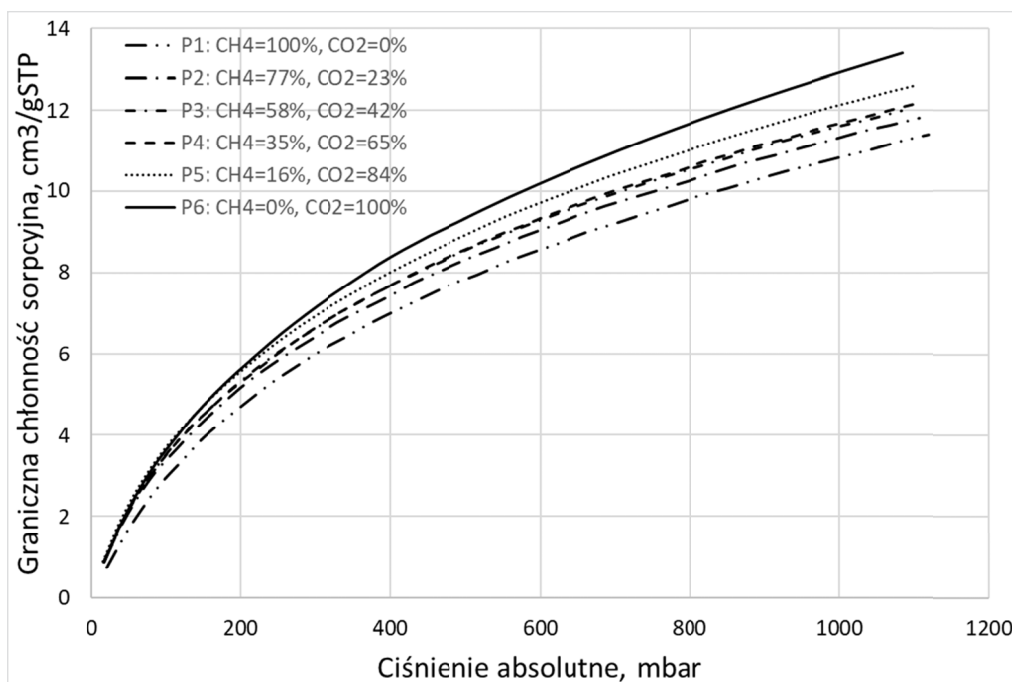
Rys. 7. Stosunek pojemności sorpcyjnej badanego węgla względem CO_2 , do pojemności sorpcyjnej względem CH_4 , wygenerowane na podstawie badań sorpcji z wykorzystaniem czystego CO_2 i czystego CH_4

Przy ciśnieniu 1 bar pojemność sorpcyjna badanej próbki węgla względem CO_2 była niemal trzykrotnie większa niż względem CH_4 . Ponadto wraz ze wzrostem ciśnienia stosunek sorpcji $a_{\text{CO}_2}/a_{\text{CH}_4}$ zmierzał do wartości 2. Dla porównania, podobne zależności stosunków sorpcji $a_{\text{CO}_2}/a_{\text{CH}_4}$ na węglu przedstawili w swojej pracy [Yu i in., 2014], gdzie dla czterech próbek węgla, zależność ta zmierzała do wartości od 1 do 1.6, w zakresie ciśnień do 110 bar. W innych pracach stosunek sorpcji $a_{\text{CO}_2}/a_{\text{CH}_4}$ na różnych węglach wynosił: od 1.1 do 3.1 [Busch i in., 2003], powyżej 2 w zakresie ciśnień do 200 bar [Gensterblum i in., 2013] oraz od 1.3 do 2.2 w zakresie ciśnień do 200 bar [Li i in., 2010].

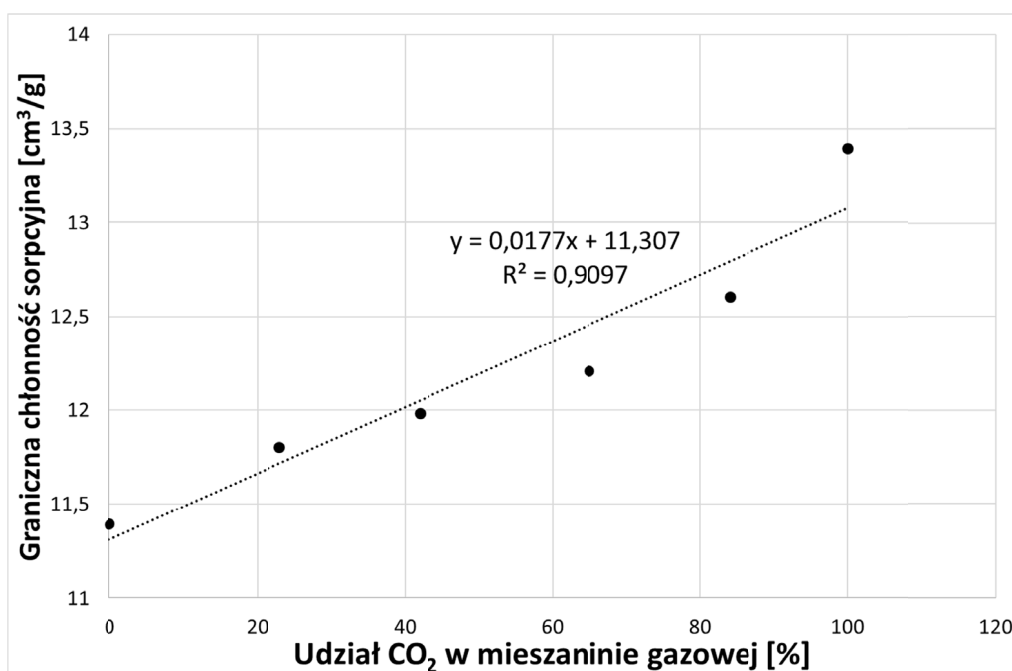
3.3. Sorpcja niskociśnieniowa

Przeprowadzone badania sorpcji niskociśnieniowej z udziałem czystego CO₂ miały na celu określenie stopnia zmian struktury porowatej węgla przed i po procesie sorpcji konkurencyjnej. Ze względu na cechy specyficzne węgla kamiennego, m.in.: pęcznienie, silne zróżnicowanie chłonności sorpcyjnej i wpływ procesu absorpcji, badania te zastosowano jako umowne wskaźniki służącego głównie do analizy porównawczej i jakościowej.

Jak wynika z analiz, proces sorpcji konkurencyjnej z udziałem mieszanin CO₂-CH₄ nie spowodował znaczących zmian w strukturze węgla. Wszystkie próbki cechowały się zbliżonymi wartościami parametrów strukturalnych. Na rysunku 8 przedstawiono punkty równowagowe niskociśnieniowej sorpcji CO₂ w ciśnieniu 0-1 bar. Największą graniczną chłonnością sorpcyjną określono w próbce P6 (13.40 cm³/g),



Rys. 8. Izotermy niskociśnieniowej sorpcji CO₂



Rys. 9. Graniczna chłonność sorpcyjna w próbkach P1-P6

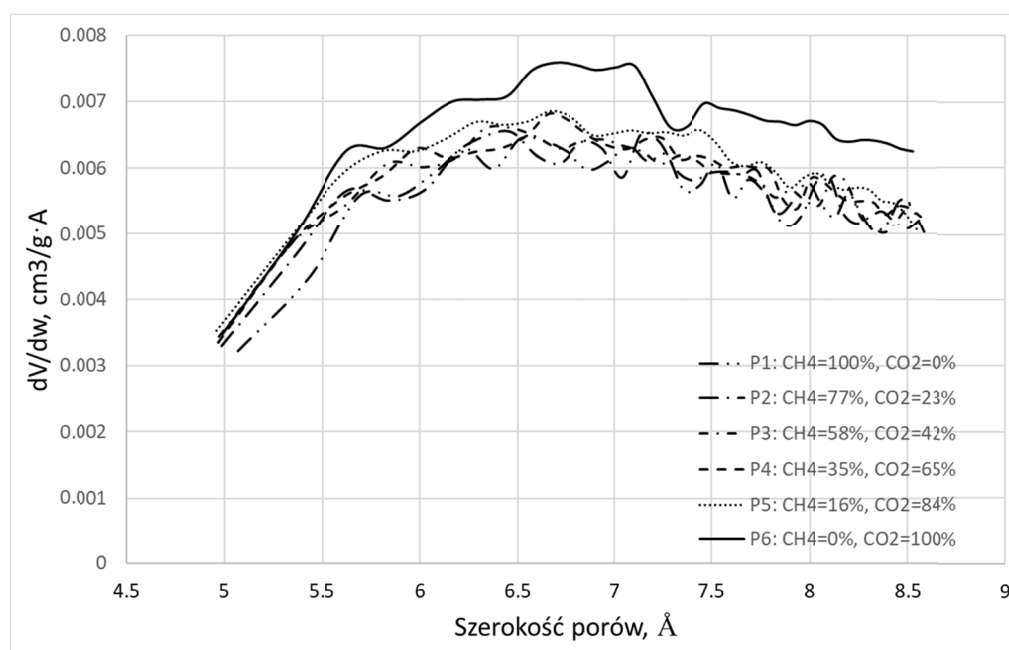
której sorpcja konkurencyjna przebiegała w czystym CO₂. W kolejnych próbkach, im mniejszy był udział CO₂ w mieszaninach użytych do sorpcji konkurencyjnej, tym niższa była wartość tego parametru, aż do najniższej w próbce P1 (11.39 cm³/g). Rysunek 9 prezentuje zmiany wartości granicznej chłonności sorpcyjnej w poszczególnych próbkach węglowych.

Określona powierzchnia właściwa Langmuir'a zawierała się w zakresie 70.5-82.7 m²/g (Tab. 4). Najwyższe wartości tego parametru wyznaczono na próbce P6, cechującej się również najwyższą sumaryczną objętością mikroporów – 0.0245 cm³/g. Średnia szerokość mikroporów we wszystkich próbkach wyniosła około 0.6 nm.

Tab. 4. Parametry strukturalne próbek określone metodą niskociśnieniowej adsorpcji CO₂

Parametr	P1	P2	P3	P4	P5	P6
Graniczna chłonność sorpcyjna, cm ³ /g _{STP}	11.39	11.80	11.98	12.21	12.60	13.40
Objętość porów, cm ³ /g	0.0209	0.0216	0.0219	0.0224	0.0231	0.0245
Powierzchnia właściwa Langmuira, m ² /g	71.32	70.47	71.15	72.74	74.74	82.73
Średnia szerokość porów, nm	0.676	0.669	0.666	0.670	0.667	0.674
Charakterystyczna energia adsorpcji, kJ/mol	21.38	20.92	21.17	21.08	21.27	20.56

Na rysunku 10 przedstawiono udział objętości porów w funkcji ich średnicy. Dystrybucja porów w próbkach P1-P5 miała zbliżony przebieg, natomiast w próbce P6 objętość porów w niemal całym zakresie ich średnic była wyższa od pozostałych. Maksymalna objętość wolnej przestrzeni porowej przypadła tu na zakres szerokości porów 0.6-0.7 nm.



Rys. 10. Rozkład wielkości porów próbek określony metodą niskociśnieniowej sorpcji CO₂ (model HK)

4. Wnioski

Przeprowadzone badania sorpcji konkurencyjnej na węglu, z wykorzystaniem mieszanin CH₄-CO₂ o różnym udziale procentowym, potwierdziły systematyczny wzrost pojemności sorpcyjnej węgla wraz ze wzrostem udziału CO₂ w mieszaninie gazowej. W ramach przeprowadzonych badań sorpcji konkurencyjnej wygenerowano zależność ilorazu sorpcji CO₂ do sorpcji CH₄ dla zbadanego węgla, w funkcji ciśnienia nasycania. Uzyskany iloraz dla zbadanego węgla malał wraz ze wzrostem ciśnienia od wartości około 3, do granicznej wartości 2.

W wyniku sorpcji mieszanin gazów CO₂-CH₄ doszło do trwałych zmian w strukturze porowatej materiału węglowego. Przeprowadzone po procesie sorpcji konkurencyjnej, badania sorpcji niskociśnieniowej

wykazały, że wraz ze wzrostem udziału procentowego CO₂ w procesie sorpcji konkurencyjnej, graniczna chłonność sorpcyjna próbek węglowych i wartości ich parametrów strukturalnych nieznacznie rosły.

Praca została wykonana w roku 2016 w ramach prac statutowych realizowanych Instytutu Mechaniki Górotworu Polskiej Akademii Nauk w Krakowie, finansowanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego

Literatura

- Bhowmik S., Dutta P., 2011: *Investigation into the methane displacement behavior by cyclic, pure carbon dioxide injection in dry, powdered, bituminous Indian coals*. Energy & Fuels 25 (6), s. 2730-2740.
- Busch A., Gensterblum Y., Krooss B. M., 2003: Methane and CO₂ sorption and desorption measurements on dry Argonne premium coals: pure components and mixtures, International Journal of Coal Geology, Vol. 55, Iss. 2-4, p. 205-224.
- Ceglarska-Stefańska G., Zarębska K., 2002: *The competitive adsorption of CO₂ and CH₄ with regard to the release of methane from coal*. Fuel Processing Technology, 77-78, s. 423-429.
- Clarkson C.R., Bustin R.M., 1999: *The effect of pore structure and gas pressure upon the transport properties of coal: a laboratory and modelling study: 1. Isotherms and pores volume distributions*. Fuel 78, s. 1333-144.
- Cui X., Bustin R.M., Dipple G., 2003: *Selective transport of CO₂, CH₄ and N₂ in coals: insights from modeling of experimental gas adsorption data*. Fuel, 83, s. 293-303.
- Czapliński A. (praca zbiorowa), 1994. *Węgiel Kamienny*. Wydawnictwa AGH, Kraków
- Dubin M.M., 1975: *Adsorpcja i porowatość*. WAT, Warszawa
- Dutka B., Kudasik M., Pokryszka Z., Skoczylas N., Topolnicki J., Wierzbicki M., 2013: *Balance of CO₂/CH₄ exchange sorption in a coal briquette*. Fuel Processing Technology, 106, s. 95-101.
- Dutka B., Kudasik M., Topolnicki J., 2012: *Pore pressure changes accompanying exchange sorption of CO₂/CH₄ in a coal briquette*. Fuel Processing Technology, 100, s. 30-34.
- Fulton P.F., Parente C.A., Rogers B.A., Shah N., Reznik A.A., 1980: *A laboratory investigation of enhanced recovery of methane from coal by carbon dioxide injection*. SPE Unconventional Gas Recovery Symposium, Pittsburgh, Pennsylvania, Society of Petroleum Engineers, s. 65-72.
- Gensterblum Y., Merkel A., Busch A., Krooss B. M., 2013: High-pressure CH₄ and CO₂ sorption isotherms as a function of coal maturity and the influence of moisture, International Journal of Coal Geology, Vol. 118, Pages 45-57.
- Hamelinck C.N., Schreurs H., Faaij A.P.C., Ruijg G.J., Jansen D., Pagnier H., Bergen F. Wolf K.H., Barzandji O.H., Bruining H. 2006: *Potential for CO₂ sequestration and Enhanced Coalbed Methane production in the Netherlands*. Copernicus.
- Horvath G., Kawazoe K., 1983: *Method for the calculation of the effective pore size distribution in molecular sieve carbon*. Journal Chemical Engineering, Japan, 16.
- Jessen K., Tang G.Q., Kowsek A. R., 2008: *Laboratory and simulation investigation of enhanced coalbed methane recovery by gas injection*. Transport in Porous Media, 73, 2, s. 141-159.
- Krooss B.M., van Bergen F., Gensterblum Y., Siemons N., Pagnier H.J.M., David P., 2002: *High-pressure methane and carbon dioxide adsorption on dry and moisture-equilibrated Pennsylvanian coals*. International journal of Coal Geology, 51, s. 69-92.
- Kudasik M., 2016: *The manometric sorptomat – an innovative volumetric instrument for sorption measurements performed under isobaric conditions*. Measurement Science and Technology, 27, 3, 035903.
- Li D., Liu Q., Weniger P., Gensterblum Y., Busch A., Krooss B. M., 2010: High-pressure sorption isotherms and sorption kinetics of CH₄ and CO₂ on coals, Fuel, Vol. 89, Iss. 3, p. 569-580.
- Liang W., Zhao Y., Wu D., Dusseault M., 2011: *Experiments on methane displacement by carbon dioxide in large coal specimens*. Rock Mechanics and Rock Engineering, 44, 5, s. 579-589.
- Liu C., Wang G., Xing H., and Muhlhaus H., 2013: *Characterizing pore structure of coal under CO₂ sequestration conditions*. World Congress on Engineering and Computer Science 2013 Vol. II WCECS 2013, San Francisco, USA.
- Liu C.J., Wang G.X., Sang S.X., Rudolph V., 2010: *Changes in pore structure of anthracite coal associated with CO₂ sequestration process*. Fuel 89, s. 2665-2672.
- Mahajan O.P., 1991: *CO₂ surface area of coals: the 25-years paradox*. Carbon 29, s. 735-742.
- Mastalerz M., Gluskoter H., Rupp J., 2004: *Carbon dioxide and methane sorption in high volatile bituminous coals from Indians, USA*. International Journal of Coal Geology 60, s. 43-55
- Mazumder S., Wolf K. H., 2008: *Differential swelling and permeability change of coal in response to CO₂ injection for ECBM*. International Journal of Coal Geology 74, s. 123-138.
- Pajdak A., 2015: *Modele teoretyczne obszaru powierzchni i rozkładu porów jako narzędzie analizy danych równowagowych niskociśnieniowej adsorpcji CO₂ na adsorbentach węglowych*. Prace IMG PAN, 16, s. 3-4

- Parakh S., 2007: *Experimental investigation of enhanced coal bed methane recovery*. Report Department of Petroleum Engineering of Stanford University.
- Pini R., Storti G., Mazzotti M., 2011: *A model for enhanced coal bed methane recovery aimed at carbon dioxide storage*. Adsorption 17 (5), s. 889-900.
- Reucroft P.J., Sethuraman A.R., 1987: *Effect of pressure on carbon dioxide induced coal swelling*. Energy Fuels 1, s. 72-75.
- Rodrigues C.F., Lemos de Sousa M.J., 2002: *The measurement of coal porosity with different gases*. International Journal of Coal Geology 48, s. 245-251.
- Seto C.J., Jessen K. 2009: *A Multicomponent, Two-phase flow model for CO₂ storage and enhanced coalbed-methane recovery*. SPE Journal, 14, 1, s. 30-40.
- Shi J.Q., Durucan S., 2003: *A bidisperse pore diffusion model for methane displacement desorption in coal by CO₂ injection*. Fuel 82, s. 1219-1229.
- Shi J.Q., Durucan S., 2008: *Modelling of mixed-gas adsorption and diffusion in coalbed reservoirs*. SPE Unconventional Reservoirs Conference, Society of Petroleum Engineers, Keystone, Colorado, USA.
- Shi J.Q., Mazumder S., Wolf K.H.A.A. 2008: *Competitive methane desorption by supercritical CO₂ injection in coal*. Transport in porous media, 75, s. 35-54.
- Topolnicki J., Kudasik M., Dutka B., 2013: *Simplified model of the CO₂/CH₄ exchange sorption process*. Fuel Processing Technology, 113, s. 67-74.
- Wang F.Y., Zhu Z.H., Massarotto P., Rudolph V., 2007: *Mass transfer in coal seams for CO₂ sequestration*. American Institute of Chemical Engineers Journal, 53, 4, s. 1028-1049.
- Wang G.X., Wei X.R., Wang K., Massarotto P., Rudolph V., 2010: *Adsorption-induced swelling/shrinkage and permeability of coal under stressed adsorption/desorption conditions*. International Journal of Coal Geology 83, s. 46-54.
- Wierzbicki M., 2011: *Effect of selected simplifications of the unipore model upon the result of the study of the diffusion coefficient*. Archives of Mining Sciences, 56(4), s. 761-776.
- Wolf K.H.A.A., Siemons N., Bruining J., 2004: *Multiphase flow experiments in order to understand the behavior of (partly) saturated coals as a gas reservoir: examples*. Geologica Belgica 7/3-4, s. 115-121.
- Wolf K.H.A.A., Hijman R., Barzandij O., Bruining J., 1999: *Laboratory experiments and simulations on the environmentally friendly improvement of coalbed methane production by carbon-dioxide injection*. International Proceedings of the 1999 Coalbed Methane Symposium, Tuscaloosa, s. 279-290.
- Yang K., Lu X., Lin Y., Neimark A.V., 2011: *Effects of CO₂ adsorption on coal deformation during geological sequestration*. Journal of Geophysical Research, 116, B08212.
- Yu H., Jing R., Wang P., Chen L., Yang Y., 2014: *Preferential adsorption behaviour of CH₄ and CO₂ on high-rank coal from Qinshui Basin, China*, International Journal of Mining Science and Technology, Vol. 24, Iss. 4, p. 491-497.
- Yu H., Yuan J., Guo W., Cheng J., Hu Q., 2008: *A preliminary laboratory experiment on coalbed methane displacement with carbon dioxide injection*. International Journal of Coal Geology 73, s. 156-166.
- Żyła M. (red), 2000: *Układ węgla kamienny-metan w aspekcie desorpcji i odzyskiwania metanu z gazów kopalnianych*. Uczelniane Wydawnictwo Naukowo-Badawcze AGH, Kraków.

The studies of competitive sorption of CO₂ i CH₄ under isothermal-isobaric conditions on coal

Abstract

The research involved the analysis of competitive sorption on coal using mixtures of CH₄ and CO₂ of various percentage share. The samples used in the research were grain samples of coal from KWK Wujek coal mine, seam 510 part K. The experiments of competitive sorption were carried out on original sorption equipment that guaranteed isobaric and isothermal conditions. The sorption isotherms were specified for pure CH₄ and CO₂ as well as for mixtures CO₂-CH₄ where the CO₂ content was: 84%, 65%, 42%, 23%. The sorption isotherms, which were specified for particular mixtures, showed a systematic increase of the total sorption volume together with the content of CO₂ in the mixture. After each isotherm, a sample was subjected to low pressure gas adsorption on ASAP 2020 at the temperature of 273 K using pure CO₂ as adsorbate. The aim of the analysis was to check if the competitive sorption tests resulted in the change of the structure of particular samples in the context of their sorption capacity. The analyses carried out did not reveal any significant changes in the structural parameters, the sorption capacity or the pore size distribution of the samples.

Keywords: competitive sorption, CH₄-CO₂ exchange sorption, coal, CO₂ sequestration