

# Model numeryczny procesu sorpcji wymiennej CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>

BARBARA DUTKA, MATEUSZ KUDASIK, JULIUSZ TOPOLNICKI

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

## Streszczenie

Konieczność redukcji CO<sub>2</sub> w atmosferze wiąże się z poszukiwaniem skutecznych metod bezpiecznego magazynowania tego gazu. Metoda ECBM (*enhanced coal bed methane recovery*) polegająca na zatłaczaniu CO<sub>2</sub> do nieeksploatowanych pokładów węgla pozwala dodatkowo pozyskiwać CH<sub>4</sub>. Metoda ECBM bazuje na zjawisku sorpcji wymiennej. W niniejszej pracy przedstawiono model numeryczny opisujący proces sorpcji wymiennej CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> zachodzącej w brykcie węglowym. Model ten został oparty na szeregu hipotez. Założono, że sorpcja wymienna zachodzi na powierzchni pomiędzy ściankami ziaren a makroporami sorbentu. Postawiono hipotezy dotyczące kinetyki procesu sorpcji wymiennej oraz wpływu zaawansowania tego procesu na filtracyjny transport mieszaniny gazów poprzez sieć makroporów. Prezentowany model sorpcji wymiennej stanowi układ równań rozwiązywanych numerycznie. Symulacje przeprowadzone za pomocą zbudowanego modelu porównano z wynikami uzyskanymi z przeprowadzonych eksperymentów laboratoryjnych sorpcji wymiennej CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> zachodzącej w brykcie węglowym.

**Słowa kluczowe:** ECBM, sorpcja wymienna, brykiet węglowy, modelowanie, symulacja numeryczna.

## 1. Wprowadzenie

Sorpcja gazów kopalnianych (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>) w węglu ma istotne znaczenie w związku z potrzebą ograniczenia wzrastającej zawartości CO<sub>2</sub> w atmosferze. Do najbardziej skutecznych metod unieszkodliwiania CO<sub>2</sub> zaliczyć można metody lokowania go w obszarze geosfery. Zatłaczanie CO<sub>2</sub> do głębokich, nieeksploatowanych pokładów węgla pozwala dodatkowo pozyskiwać CH<sub>4</sub> jako gaz energetyczny (ECBM *enhanced coal bed methane recovery*). Metoda ECBM oparta jest na zjawisku sorpcji wymiennej, która wynika z selektywnej sorpcji CO<sub>2</sub> przez węgiel [Cui et al., 2003, Mazumder *et al.*, 2008]. Sorpcja wymienna jest zjawiskiem kilkietapowym z powodu oddziaływań pomiędzy CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub> w warunkach dyfuzji przebiegającej w przeciwnych kierunkach oraz sorpcji konkurencyjnej [Ceglarska-Stefańska & Zarębska, 2002]. CO<sub>2</sub> wprowadzany do pokładu dyfunduje z sieci szczelin przez strukturę węgla do mikroporów, w których powoduje desorpcję związanego z ich powierzchnią CH<sub>4</sub>. Następuje sorpcja wymienna CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, cząsteczki CH<sub>4</sub> dyfundują do zewnętrznej powierzchni ziaren węglowych w kierunku przeciwnym do napływających do jej wnętrza cząsteczek CO<sub>2</sub>. Końcowym rezultatem sorpcji wymiennej są: wiązanie CO<sub>2</sub> przez węgiel oraz produkcja CH<sub>4</sub>. O przebiegu procesu wymiany sorpcyjnej decyduje dynamika sorpcji/desorpcji CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub> oraz warunki transportu gazu w przestrzeni porowej, które mogą być modyfikowane na skutek pęcznienia/kurczenia szkieletu węglowego towarzyszącego procesom sorpcyjnym [Wei et al., 2010; Mazumder & Wolf, 2008]. Konkurencyjna sorpcja jest znacząca dla procesów separacji mieszanin gazowych, modele separacji gazów poprzez procesy sorpcyjne opierają się na tych samych zasadach co eksperymenty zatłaczania CO<sub>2</sub>.

Proces sorpcji wymiennej w aspekcie zatłaczania CO<sub>2</sub> do celów technologii pozyskiwania metanu pokładowego badano laboratoryjnie: [Wolf, 1999], [Wolf et al., 2004], [Hamelinck et al., 2006], [Parakh, 2007], [Yu et al., 2008], [Mazumder et al., 2008], [Mazumder & Wolf, 2008], [Jessen et al., 2008], [Liang et al., 2011], [Bhowmik & Dutta, 2011]. Na podstawie badań eksperymentalnych związanych z zatłaczaniem CO<sub>2</sub>, opracowano modele symulujące proces wymiany sorpcyjnej: [Shi & Durucan, 2003], [Shi et al., 2008], [Shi & Durucan, 2008], [Pini et al., 2011], [Seto et al., 2009] oraz [Wei et al., 2007].

Niewątpliwą zaletą opracowania modelu numerycznego procesu sorpcji wymiennej  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , który w sposób uproszczony odwzorowywał będzie zjawisko, jest możliwość analizy i/lub obserwacji przebiegu procesu dla dowolnych parametrów wejściowych, bez konieczności przeprowadzania czasochłonnych i kosztownych eksperymentów. Narzędzie takie może być bardzo przydatne pod warunkiem generowania wiarygodnych wyników, porównywalnych z rezultatami eksperymentalnymi. Ponadto, wyniki badań laboratoryjnych sorpcji wymiennej  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  zastosowane do symulacji numerycznych pozwalają na ocenę procesu w warunkach *in situ* [Lutyński et al., 2011].

Model opisujący proces sorpcji wymiennej  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  w brykiecie węglowym, który opisano w niniejszej pracy, zawiera wiele uproszczeń i oparto go na szeregu hipotez. Dotyczy to przede wszystkim procesów, w których bierze udział węgiel,  $\text{CO}_2$  i  $\text{CH}_4$ . Model sorpcji wymiennej sprowadza się do równań, które rozwiązywano numerycznie. Model zastosowano do interpretacji wyników eksperymentów omówionych w pracach [Dutka et al., 2012, Dutka et al., 2013], które polegały na wywołaniu wymiany sorpcyjnej poprzez zatłoczenie  $\text{CO}_2$  do brykietu węglowego nasyconego  $\text{CH}_4$ .

## 2. Hipotezy i założenia

W procesie sorpcji wymiennej, który rozpatrujemy, uczestniczą porowaty sorbent węglowy oraz cząsteczki  $\text{CH}_4$  (symbole odnoszące się do tego gazu oznaczane będą dalej 1) oraz  $\text{CO}_2$  (symbole odnoszące się do tego gazu oznaczane będą dalej 2), charakteryzujące się różną zdolnością do sorbowania na węglu. Cząsteczki tych gazów mogą występować w jednym z dwóch stanów: gazowym lub związanym sorpcyjnie. Sorbentem węglowym są dwa wyraźnie rozdzielone obszary – przestrzeń makroporów, zawierająca cząsteczki gazu oraz lite ziarno, które stanowią sieć mikroporów penetrowanych przez sorbat. Cząsteczki sorbatu znajdujące się w sieci mikroporów mogą być związane ze ściankami porów lub mogą podlegać dyfuzji. Przestrzeń makroporów rozdzielona jest od litego sorbentu powierzchnią aktywną, gdzie zachodzi proces sorpcji wymiennej  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ .

Przyjęto standaryzację jednostek, stan mieszaniny gazowej w makroporach jak również stan sorbatu znajdującego się w mikroporach opisywane są poprzez parcjalne gęstości molowe. Gęstości gazowych cząstek  $\rho_G$  odnoszą się do objętości makroporów, podczas gdy gęstości cząstek związanych sorpcyjnie  $\rho_S$  odnoszą się do objętości sorbentu.

Sorpcja wymienna  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  obejmuje szereg powiązanych ze sobą procesów, wśród których najważniejsze to:

- przechwytywanie gazowych cząsteczek przez sorbent,
- uwalnianie cząsteczek związanych sorpcyjnie z sorbentu,
- transport gazowych cząsteczek poprzez sieć makroporów,
- transport cząsteczek sorbatu do wnętrza sorbentu.

Aby zbudować model numeryczny opisujący powyżej wymienione procesy należy przyjąć następujące założenia i hipotezy:

- A. Proces jest izotermiczny.
- B. Zależność pomiędzy ciśnieniem i gęstością gazu jest liniowa.
- C. Sorbent stanowi złożę kulistych ziaren, miejsca pomiędzy ziarnami tworzą przestrzeń porów.
- D. Cząsteczki  $\text{CH}_4$  i  $\text{CO}_2$  mogą się znajdować w postaci związanej sorpcyjnie lub gazowej.
- E. Cząstki związane sorpcyjnie są zlokalizowane wyłącznie we wnętrzu sorbentu, natomiast cząstki gazowe są zlokalizowane wyłącznie w porach (makroporach).
- F. Procesy przechwytywania gazowych cząstek  $\text{CO}_2$  przez sorbent i emisji do porów uprzednio związanego  $\text{CH}_4$  przebiegają na powierzchni rozgraniczającej oba te ośrodki. Strumienie przechwytywanych cząstek  $\text{CO}_2$  oraz uwalnianych cząstek  $\text{CH}_4$  przepływają poprzez granicę ziaren sorbentu w przeciwnych kierunkach.
- G. Lokalna wartość strumienia masy cząstek gazowych  $\text{CO}_2$ , które będą przechwytywane zależy od gęstości parcjalnej gazowego  $\text{CO}_2$  oraz lokalnej gęstości parcjalnej  $\text{CH}_4$  związanego sorpcyjnie bezpośrednio na powierzchniach ziaren.
- H. W obszarze sorbentu, w czasie trwania sorpcji wymiennej, cała dostępna powierzchnia sorpcyjna sorbentu jest w pełni zajęta przez związane na niej sorpcyjnie cząstki  $\text{CH}_4$  i  $\text{CO}_2$ .
- I. Stosunek pojemności sorpcyjnej  $\text{CH}_4$  do  $\text{CO}_2$  może być traktowany jako stały.

- J. Transport gazu w przestrzeni porów ma charakter filtracji, a transport sorbatu w przestrzeni sorbentu ma charakter dyfuzji. Oba rodzaje transportu są napędzane przez gradienty odpowiednich gęstości parcjalnych (gazów lub sorbatów).
- K. Prędkość filtracyjnego unoszenia obydwu rodzajów cząsteczek mieszaniny jest taka sama.
- L. Wartość współczynnika filtracji zależy od lokalnej gęstości sorbatu CO<sub>2</sub>.

## 2.1. Cząsteczki gazowe (B)

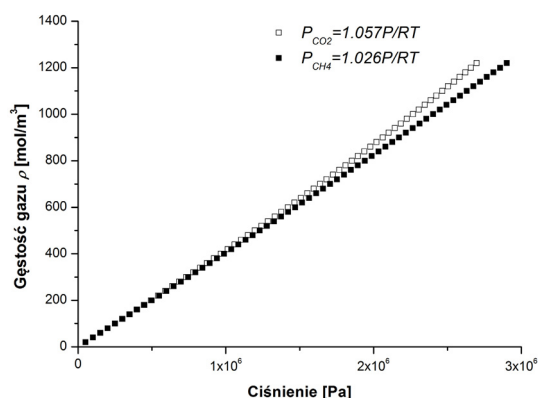
W ogólności równanie stanu gazu wyrażane jest poprzez jego ciśnienie, masę, temperaturę oraz objętość. W niniejszej pracy, parcjalne ciśnienia gazu zostaną zastąpione poprzez parcjalne gęstości gazu  $\rho_{1G}$  i  $\rho_{2G}$ . Zależność pomiędzy ciśnieniem gazu  $P$  oraz gęstością molową gazu  $\rho$  można wyrazić w następujący sposób:

$$P = \gamma \rho RT \quad (1)$$

gdzie:

- $\gamma$  – współczynnik ściśliwości,
- $R$  – stała gazowa,
- $T$  – temperatura ( $T = \text{const}$ ).

Stosując równanie stanu gazu rzeczywistego, ciśnienie oraz gęstość gazu są odcinkami liniowo zależne. Wykresy na rys. 1 przedstawiają zależności pomiędzy ciśnieniem i gęstością gazu wyznaczone w temperaturze 303 K dla CH<sub>4</sub> oraz CO<sub>2</sub> zgodnie z równaniem van der Waalsa. W zakresie ciśnień gazu 0-2 MPa (odpowiadającemu przedziałowi gęstości gazu 0-800 [mol/m<sup>3</sup>]) obydwie zależności są *quasi* liniowe. Można zatem założyć, że dla wartości ciśnienia do 2 MPa, zależność pomiędzy gęstością i ciśnieniem jest w zasadzie liniowa (założenie B).



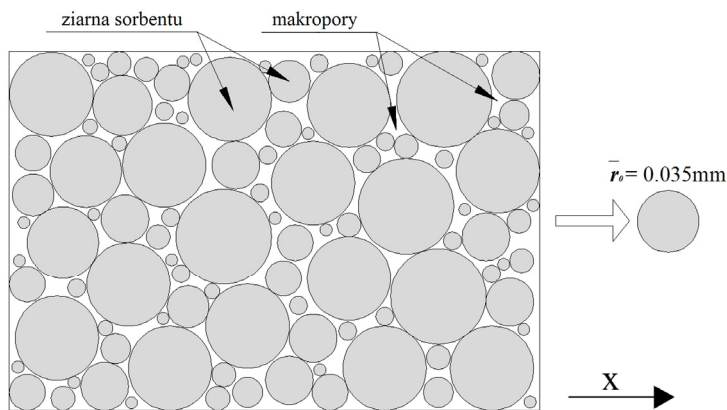
Rys. 1. Zależność pomiędzy gęstością i ciśnieniem dla CH<sub>4</sub> i CO<sub>2</sub> uwzględniające poprawki modelu van der Waalsa

## 2.2. Uproszczona struktura sorbentu (C)

Uproszczenie stochastycznej struktury porowatego sorbentu wymagało przyjęcia założenia, że jego struktura jest ziarnista i zawiera sferyczne ziarna o tym samym rozmiarze (rys. 2). Przestrzeń porową stanowią przestrzenie pomiędzy ziarnami. Mieszanina gazowa filtruje poprzez sieć makroporów w kierunku  $x$ , natomiast cząsteczki sorbatu dyfundują wewnątrz ziaren sorbentu.

## 2.3. Masowy strumień sorpcji wymiennej (G)

Wymiana pomiędzy fazą gazową i fazą cząstek związanych sorpcyjnie występuje na powierzchni ziaren sorbentu. Zakłada się, że w chwili początkowej, pory są wypełnione wyłącznie gazowym CH<sub>4</sub> znajdującym się w równowadze z CH<sub>4</sub> związanym sorpcyjnie. Proces sorpcji wymiennej wywołany jest wprowadzeniem do przestrzeni porów sorbentu pewnej ilości CO<sub>2</sub>. Mogą wystąpić dwa powody, dla których cząsteczki CO<sub>2</sub> są wychwytywane przez sorbent węglowy: wypieranie związanego sorpcyjnie CH<sub>4</sub>



Rys. 2. Uproszczona struktura sorbentu węglowego

przez napływające cząsteczki  $\text{CO}_2$  bądź zaburzenie istniejącej równowagi sorpcyjnej. Wprowadzenie  $\text{CO}_2$  do brykietu węglowego może spowodować prawie całkowite wyparcie  $\text{CH}_4$  z węgla [Dutka et al., 2013]. Analizując eksperymenty laboratoryjne, których wyniki zamieszczono w pracach [Dutka et al., 2012, Dutka et al., 2013], wykazano, iż w warunkach przeprowadzonych eksperymentów proces sorpcji wymiennej  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  dominuje nad procesem ustalania równowagi sorpcyjnej. Zakłada się, że to samo dotyczy zjawisk opisanych za pomocą proponowanego modelu. Jeśli – w celu uproszczenia – bierze się pod uwagę tylko proces dominujący, jedyną hipotezą którą należy postawić jest ta dotycząca gęstości strumienia cząstek  $\text{CO}_2$ , który wypiera związany sorpcyjnie  $\text{CH}_4$  z powierzchni wewnętrznej sorbentu.

Strumień masowy cząstek gazowych  $\text{CO}_2$  ( $q$ ), które będą przechwytywane zależy od lokalnej parcjanej gęstości gazowego  $\text{CO}_2$  ( $\rho_{2G}$ ) oraz lokalnej gęstości parcjanej związanego sorpcyjnie na powierzchni ziaren  $\text{CH}_4$  ( $\rho_{1S}$ ). Strumień  $q > 0$  tylko wtedy gdy  $\rho_{2G} > 0$  oraz  $\rho_{1S} > 0$ . Przyjęto założenie, że strumień masowy sorpcji wymiennej  $q$  wyraża się następującym równaniem:

$$q = \frac{q_0}{\rho_{2G}^0} * \frac{\rho_{2G} \rho_{1S}}{\rho_{1S}^0} \quad (2)$$

gdzie:

- $q_0$  – górna granica strumienia wymiany sorpcyjnej w warunkach rozpatrywanego eksperymentu,
- $\rho_{2G}^0$  – maksymalna dostępna wartość parcjanej gęstości gazowego  $\text{CO}_2$  w warunkach rozpatrywanego eksperymentu,
- $\rho_{2G}$  – lokalna gęstość parcjalna gazowego  $\text{CO}_2$ ,
- $\rho_{1S}$  – lokalna gęstość parcjalna związanego sorpcyjnie  $\text{CH}_4$ ,
- $\rho_{1S}^0$  – pojemność sorpcyjna węgla względem  $\text{CH}_4$ .

#### 2.4. Zależność pomiędzy gęstościami parcjalnymi związanego sorpcyjnie $\text{CO}_2$ oraz $\text{CH}_4$ (H)

Akceptując hipotezę H, możliwe jest określenie zależności pomiędzy parcjalnymi gęstościami związanego sorpcyjnie  $\text{CH}_4$  oraz  $\text{CO}_2$ . Powierzchnia sorpcyjna sorbentu składa się ze skończonej liczby miejsc sorpcyjnych, która wynika z pojemności sorpcyjnej węgla względem danego gazu. W określonych warunkach, tylko dostępna część rozpatrywanej powierzchni może zostać zajęta przez cząsteczki  $\text{CH}_4$  i/lub  $\text{CO}_2$ . Załóżmy, że w określonych warunkach 1 mol  $\text{CH}_4$  wymaga powierzchni  $\alpha$  do sorpcji. Podobnie, powierzchnia  $\beta$  wystarczy aby związać 1 mol  $\text{CO}_2$ . Jeżeli dostępna powierzchnia sorbentu nie zależy od rodzaju sorbowanego gazu wtedy:

$$\alpha \cdot \rho_{1S} = \beta \cdot \rho_{2S} = \alpha \cdot \rho_{1S} + \beta \cdot \rho_{2S} \quad (3)$$

gdzie:

- $\alpha, \beta$  – aktywne powierzchnie potrzebne do związania odpowiednio 1 mola  $\text{CH}_4$  i  $\text{CO}_2$ ,
- $\rho_{1S}, \rho_{2S}$  – pojemności sorpcyjne węgla względem odpowiednio  $\text{CH}_4$  i  $\text{CO}_2$  w tych samych warunkach,
- $\rho_{1S}, \rho_{2S}$  – gęstości związanego sorpcyjnie  $\text{CH}_4$  i  $\text{CO}_2$ .

Pierwsza równość dotyczy przypadku pojedynczego sorbatu, a druga to przypadek równoczesnej obecności obydwu typów sorbatów.

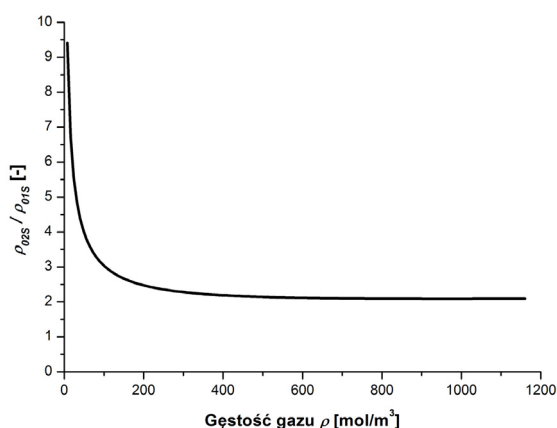
Po usunięciu  $\alpha$  i  $\beta$  z równania (3), otrzymuje się następujące zależności:

$$\rho_{1S} = \rho_{01S} - \rho_{2S} \frac{\rho_{01S}}{\rho_{02S}}; \quad \frac{\partial \rho_{1S}}{\partial t} = - \frac{\partial \rho_{2S}}{\partial t} \frac{\rho_{01S}}{\rho_{02S}} \quad (4)$$

Gęstości parcjalne obu sorbatów są ze sobą powiązane. Zatem ze zmian jednej z nich wynikają zmiany drugiej. W trakcie sorpcji wymiennej, zmiany parcjalnej gęstości CO<sub>2</sub> są rezultatem niestacjonarnej dyfuzji tego sorbatu. Wobec równania (4) niestacjonarna dyfuzja CO<sub>2</sub> decyduje również o zmianach parcjalnej gęstości CH<sub>4</sub>. Wobec tego wystarczająca jest znajomość przebiegu procesu dyfuzji tylko jednego ze związanych sorpcyjnie składników.

## 2.5. Zależność pomiędzy pojemnościami sorpcyjnymi dla CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub> (I)

Wartość ilorazu pojemności sorpcyjnych  $\rho_{02S}/\rho_{01S}$  uzależniona jest od warunków sorpcji. Rys. 3 przedstawia przykład takiej zależności. Przedstawiony wykres dotyczy węgla, z którego uformowano brykiety przeznaczony do badań sorpcji wymiennej CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> [Dutka et al., 2013]. Iloraz pojemności sorpcyjnych CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> maleje ze wzrostem gęstości gazu i zmierza do wartości 2,1. Dla gęstości gazu większej niż 400 [mol/m<sup>3</sup>] (około 10 bar), iloraz pojemności sorpcyjnych mieści się w zakresie 2,1÷2,15. Zakładamy zatem, że w przypadku gęstości gazu powyżej 400 [mol/m<sup>3</sup>], iloraz ten traktujemy jako stały.



Rys. 3. Iloraz pojemności sorpcyjnej [Dutka et al., 2013] względem CH<sub>4</sub> oraz CO<sub>2</sub>

## 2.6. Transport (J, K, L)

### 2.6.1. Mieszanina filtrujących gazów

Transport cząsteczek filtrującej mieszaniny gazowej napędzany jest gradientem gęstości mieszaniny gazowej. Przyjęto założenie (założenie  $K$ ), że prędkość unoszenia  $u$  wszystkich cząsteczek jest taka sama. Mając to na uwadze i stosując równanie (1) oraz wzór Darcy'ego, prędkość unoszenia  $u$  mieszaniny gazowej wynosi:

$$u = \frac{K}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x} = \frac{K \gamma RT}{\mu} \frac{\partial (\rho_{1G} + \rho_{2G})}{\partial x} = \kappa \frac{\partial (\rho_{1G} + \rho_{2G})}{\partial x} \quad (5)$$

gdzie:

$$\kappa = \frac{K \gamma RT}{\mu} \quad \text{– współczynnik filtracji,}$$

$\mu$  – lepkość gazu,

$K$  – przepuszczalność,

$\rho_{1G}, \rho_{2G}$  – parcjalne gęstości odpowiednio gazowego CH<sub>4</sub> oraz CO<sub>2</sub>.

Jeżeli gaz jest zawarty wyłącznie we wnętrzu przestrzeni porowej, strumienie masowe cząsteczek gazowego CH<sub>4</sub> oraz CO<sub>2</sub> obliczamy według następujących równań:

$$\begin{aligned} Q_1 &= \varepsilon u \rho_{1G} = \varepsilon \rho_{1G} \kappa \frac{\partial}{\partial x} (\rho_{1G} + \rho_{2G}) \quad \rightarrow \text{CH}_4 \\ Q_2 &= \varepsilon u \rho_{2G} = \varepsilon \rho_{2G} \kappa \frac{\partial}{\partial x} (\rho_{1G} + \rho_{2G}) \quad \rightarrow \text{CO}_2 \end{aligned} \quad (6)$$

gdzie:  $\varepsilon$  – porowatość sorbentu.

W przypadku stacjonarnej filtracji czystego gazu, występuje liniowa zależność  $\rho^2(x)$ :

$$Q = \frac{\varepsilon \kappa}{2} \frac{\partial \rho^2}{\partial x} = \text{const} \rightarrow \varepsilon \kappa = 2Q \left( \frac{\partial \rho^2}{\partial x} \right)^{-1} \quad (7)$$

Wykres z rys. 4 przedstawia zależność  $\rho^2(x)$  powstałą przez stacjonarną filtrację CO<sub>2</sub> przez cylindryczny brykiet węglowy (0.29 m długość i 0.097 m średnica). Otrzymano stacjonarny wydatek gazu (0.0195 [mol/h]). Zaobserwowano, że na całej długości środkowej strefy brykietu, powyższa zależność jest liniowa. Strefa ta, o długości 0.2 m jest homogeniczna. Wzory (6) oraz (7) są zatem słuszne dla tej strefy, co umożliwia określenie współczynnika filtracji CO<sub>2</sub>.

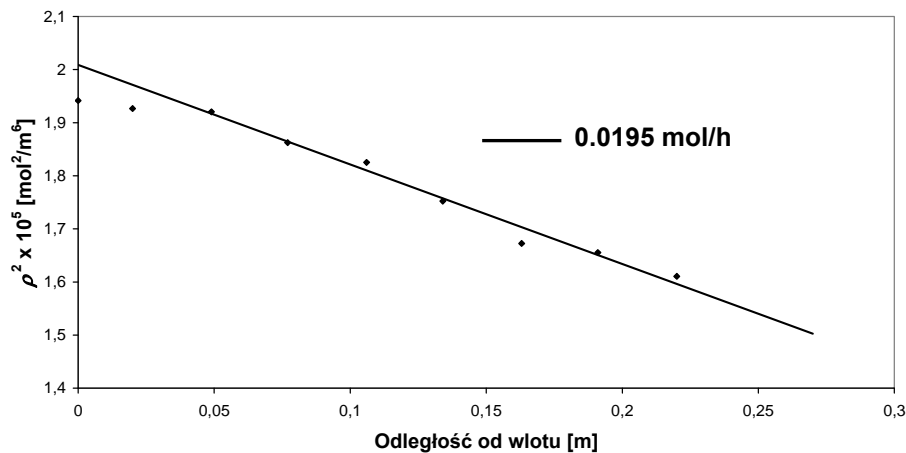


Fig. 4. Zależność  $\rho^2(x)$  utworzona na podstawie stacjonarnej filtracji CO<sub>2</sub> poprzez brykiet węglowy dla eksperymentu ( $\Delta P = 1$  bar) [Dutka et al., 2013]

Spodziewano się, że w trakcie trwania procesu sorpcji wymiennej, wartość współczynnika  $\kappa$  (5) może ulec zmianie, prawdopodobnie z powodu efektu pęcznienia sorbentu węglowego. Niech współczynniki filtracji wynoszą  $\kappa_1$  (filtracja CH<sub>4</sub>) oraz  $\kappa_2$  (filtracja CO<sub>2</sub>). Założono również, że współczynnik  $\kappa$  dla mieszaniny gazowej wynosi:

$$\kappa = \kappa_1 - (\kappa_1 - \kappa_2) \frac{\rho_{2S}}{\rho_{0_{2S}}} \quad (8)$$

gdzie:

- $\rho_{2S}$  – gęstość parcjalna CO<sub>2</sub>,
- $\rho_{0_{2S}}$  – pojemność sorpcyjna węgla względem CO<sub>2</sub>.

### 2.6.2. Dyfuzja

Dyfuzja opisywana jest równaniem Fick'a. Masowy strumień dyfundujących cząsteczek sorbatu napędzany jest gradientem gęstości parcjalej sorbatu.

Po zastosowaniu wzoru Fick'a – dla sorbentu o sferycznym ziarnie (założenie C) – oraz równań (2) i (4), masowy strumień dyfundujących cząsteczek sorbatu wynosi:

$$\begin{aligned} Q_{1D}(r,t) &= Q_{2D}(r,t) \frac{\rho_{01S}}{\rho_{02S}}, & Q_{1D}(r \rightarrow r_0, t) &= q_0 \frac{\rho_{2G} \rho_{1S}}{\rho_{02G} \rho_{02S}} \\ Q_{2D}(r,t) &= -D \frac{\partial \rho_{2S}(r,t)}{\partial r}, & Q_{2D}(r \rightarrow r_0, t) &= q_0 \frac{\rho_{2G} \rho_{1S}}{\rho_{02G} \rho_{01S}} \end{aligned} \quad (9)$$

gdzie:

$Q_{1D}$  – masowy strumień CH<sub>4</sub> w sieci mikroporów,

$Q_{2D}$  – masowy strumień CO<sub>2</sub> w sieci mikroporów,

$D$  – współczynnik dyfuzji,

$r$  – odległość od środka ziarna,

$r_0$  – promień ziarna sorbentu.

### 3. Zmiany gęstości parcjalnych związanego sorpcyjnie oraz gazowego CH<sub>4</sub> i CO<sub>2</sub>

Zmiany gęstości parcjalnych związanego sorpcyjnie oraz gazowego CH<sub>4</sub> i CO<sub>2</sub> wynikają z zasady zachowania masy. Tempo tych zmian determinują wzory (2) oraz (8), a prosta kalkulacja prowadzi do następującego wyniku:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{1S}}{\partial t} &= -\frac{\partial \rho_{2S}}{\partial t} \frac{\rho_{01S}}{\rho_{02S}} && \rightarrow \text{CH}_4 \\ \frac{\partial \rho_{2S}}{\partial t} &= -\frac{D}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{\partial \rho_{2S}}{\partial r} \right) && \rightarrow \text{CO}_2 \end{aligned} \quad (9)$$

Gęstości parcjalne gazów zmieniają się z dwóch powodów. Jednym z nich jest niestacjonarny transport cząsteczek. Drugim powodem jest proces sorpcji wymiennej przebiegający na powierzchni ziaren. Gdy weźmiemy pod uwagę pierwszy powód (6), wtedy:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \rho_{1G}}{\partial t} \right)_{seep} &= \kappa \frac{\partial}{\partial x} \left( \rho_{1G} \frac{\partial}{\partial x} (\rho_{1G} + \rho_{2G}) \right) && \rightarrow \text{CH}_4 \\ \left( \frac{\partial \rho_{2G}}{\partial t} \right)_{seep} &= \kappa \frac{\partial}{\partial x} \left( \rho_{2G} \frac{\partial}{\partial x} (\rho_{1G} + \rho_{2G}) \right) && \rightarrow \text{CO}_2 \end{aligned} \quad (10)$$

Jeżeli weźmiemy pod uwagę obydwie przyczyny, wystąpi dodatkowy warunek, wynikający z równań (3) i (5), i otrzymamy:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{1G}}{\partial t} &= \left( \frac{\partial \rho_{1G}}{\partial t} \right)_{seep} + \frac{3q_0(1-\varepsilon)}{\varepsilon r_0} \frac{\rho_{2G}(x,t) \rho_{1S}(x, r_o, t)}{\rho_{02G} \rho_{02S}} && \rightarrow \text{CH}_4 \\ \frac{\partial \rho_{2G}}{\partial t} &= \left( \frac{\partial \rho_{2G}}{\partial t} \right)_{seep} - \frac{3q_0(1-\varepsilon)}{\varepsilon r_0} \frac{\rho_{2G}(x,t) \rho_{1S}(x, r_o, t)}{\rho_{02G} \rho_{01S}} && \rightarrow \text{CO}_2 \end{aligned} \quad (11)$$

Równania (9), (10) oraz (11) stanowią model procesu sorpcji wymiennej. Równania te bazują na założeniach i hipotezach zawartych w równaniach (1), (2), (4), (6), (7) oraz (8). Proponowany model pozwala na interpretację przebiegu procesu sorpcji wymiennej CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> w brykiecie węglowym. Opracowano program komputerowy oparty na metodzie elementów skończonych, który umożliwia rozwiązanie powyższych równań w sposób numeryczny. Dla zapewnienia właściwej interpretacji niezbędne jest określenie

warunków początkowych procesu oraz wartości odpowiednich parametrów. Główne zmienne generowane przez program to:

- gęstość parcjalna gazowego  $\text{CH}_4$  –  $\rho_{1G}(x,t)$ ,
- gęstość parcjalna gazowego  $\text{CO}_2$  –  $\rho_{2G}(x,t)$ ,
- gęstość parcjalna sorbatu  $\text{CH}_4$  –  $\rho_{1S}(x,r,t)$ ,
- gęstość parcjalna sorbatu  $\text{CO}_2$  –  $\rho_{2S}(x,r,t)$ .

Program może również wygenerować plik zawierający zależne od czasu odpowiedniki eksperymentalnie mierzonych wielkości, takich jak:

- molowy strumień zatłaczanego  $\text{CO}_2$ ,
- molowy strumień mieszaniny gazowej wypływającej z brykietu,
- stężenie gazowego  $\text{CO}_2$  wypływającego z brykietu,
- całkowita zawartość gazów w brykiecie,
- całkowita zawartość sorbatów w brykiecie,
- zmiany ciśnienia porowego wzdłuż brykietu.

## 4. Eksperyment

### 4.1. Sorbent – brykiet węglowy

Symulacje przeprowadzone za pomocą zbudowanego modelu zastosowano do analizy wyników uzyskanych w laboratoryjnym eksperymencie sorpcji wymiennej  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  zachodzącej w brykiecie węglowym [Dutka et al., 2011; Dutka et al. 2012]. Brykiet węglowy umieszczony został we wnętrzu grubościenniej, stalowej rury (rys. 5), wyposażonej w manometry P1-P10 umożliwiające rejestrację zmian ciśnienia wzdłuż brykietu. Brykiet (długość 0.29 m, średnica 0.097 m) uformowano z węgla kamiennego (72.4% wityrynytu, 13,5% inertynitu, 14,1% liptynytu) rozdrobnionego i odsianego do frakcji  $< 0.2$  mm.

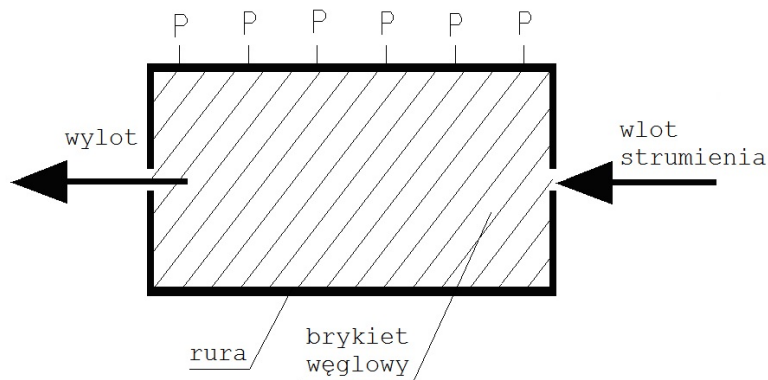


Fig. 5. Schemat ideowy układu pomiarowego

Przed eksperymentem brykiet nasycono  $\text{CH}_4$  do momentu równowagi sorpcyjnej. Proces sorpcji wymiennej  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  rozpoczął się wprowadzeniem  $\text{CO}_2$  do brykietu pod ciśnieniem wyższym ( $P1 > P10$ ) niż ciśnienie saturacji  $\text{CH}_4$  (10 bar). Podczas eksperymentu ciśnienia na wlocie i na wylocie z brykietu były stabilizowane na stałym poziomie ( $P1-P10 = \Delta P$ ) za pomocą precyzyjnego regulatora ciśnienia [Kudasik et al., 2010]. Eksperyment przebiegał w warunkach stałej temperatury (303.15 K).

W trakcie eksperymentu rejestrowano następujące parametry:

- zmiany rozkładu ciśnień ( $P2-P9$ ) wzdłuż brykietu,
- ilość  $\text{CO}_2$  zatłoczanego do brykietu,
- ilość mieszaniny  $\text{CO}_2\text{-CH}_4$  opuszczającej brykiet,
- zmiany składu mieszaniny  $\text{CO}_2\text{-CH}_4$  opuszczającej brykiet.



## 4.2. Symulacja

Symulację numeryczną procesu sorpcji wymiennej CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> przeprowadzono przy pomocy opracowanego programu komputerowego. Dane uzyskane w toku symulacji porównano z wynikami otrzymanymi z eksperymentu, w którym  $\Delta P = 1$  bar [Dutka et al., 2011; Dutka et al. 2012]. Dla uruchomienia symulacji konieczne było wprowadzenie do programu wartości parametrów odpowiadających obserwowanemu zjawisku. Tab. 1. zestawia parametry wprowadzone do programu symulacyjnego. Pierwsze siedem parametrów wyznaczono niezależnie na podstawie dodatkowych pomiarów. Parametry 7 i 8 ustalono na drodze dopasowania wyników.

Określenie współczynnika wymiany sorpcyjnej ( $q_0$ ) w trakcie eksperymentu nie było możliwe. Stąd też wartość  $q_0$  ustalano metodą prób i błędów w celu uzyskania zbieżności w przebiegach zmian stężenia CO<sub>2</sub> na wylocie z brykietu, otrzymanych w wyniku zastosowania procedury pomiarowej oraz symulacji. Wyniki porównania symulacji z eksperymentem zebrano na rys. 6-8.

Tab. 1. Parametry wprowadzone do programu symulacyjnego

Lp.	Nazwa parametru	Symbol	Jednostka	Wartość
				$\Delta P = 1$ bar
1	Współczynnik filtracji CH <sub>4</sub>	$\kappa_1$	[m <sup>5</sup> /(mol*s)]	$2.20 \cdot 10^{-7}$
2	Współczynnik filtracji CO <sub>2</sub>	$\kappa_2$	[m <sup>5</sup> /(mol*s)]	$1.05 \cdot 10^{-7}$
3	Pojemność sorpcyjna (CH <sub>4</sub> )	$\rho 0_{1S}$	[mol/m <sup>3</sup> ]	349.7
4	Stosunek pojemności sorpcyjnych CH <sub>4</sub> i CO <sub>2</sub>	$\rho 0_{2S}/\rho 0_{1S}$	[-]	2.1
5	Porowatość	$\varepsilon$	[-]	0.083
6	Promień ziaren węglowych	$r_0$	[m]	$3.5 \cdot 10^{-5}$
7	Współczynnik dyfuzji	$D$	[m <sup>2</sup> /s]	$2.00 \cdot 10^{-14}$
8	Współczynnik wymiany sorpcyjnej	$q_0$	[mol/(m <sup>2</sup> *s)]	$0.1 \cdot 10^{-5}$

Rys. 6 przedstawia porównanie zależności czasowych zmian stężenia CO<sub>2</sub> wypływającego z brykietu. W tym przypadku, wyniki symulacji i eksperymentu okazały się być identyczne.

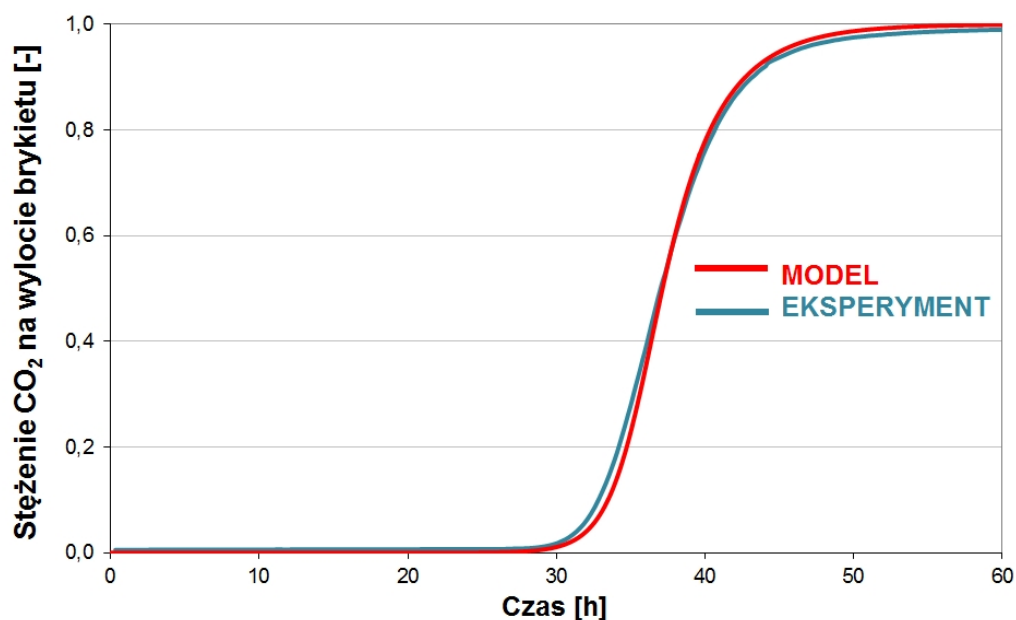


Fig. 6. Stężenie CO<sub>2</sub> wypływającego z brykietu, uzyskane w toku eksperymentu ( $\Delta P = 1$  bar) oraz symulacji

Na rys. 7 przedstawiono czasowe zmiany strumienia CO<sub>2</sub> wpływającego do brykietu oraz zmiany strumienia mieszaniny gazowej wypływającej z brykietu. Na rysunku tym widoczne jest charakterystyczne obniżenie wydatku mieszaniny gazowej występujące w trakcie przebiegu procesu wymiany sorpcyjnej. W obydwu przypadkach wyniki symulacji nie odbiegają od wyników eksperymentu.

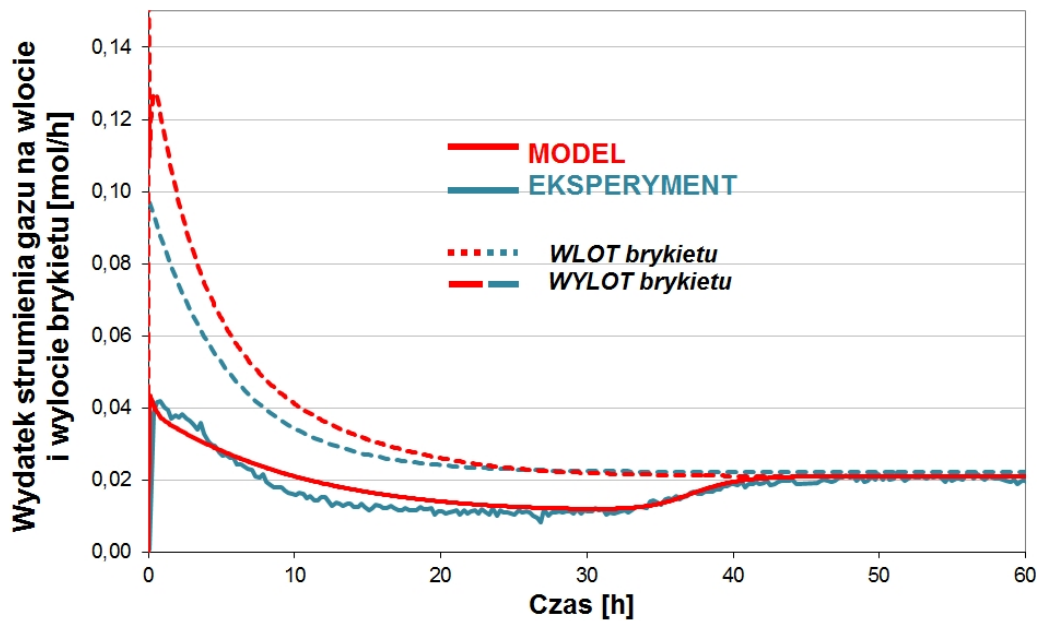


Fig. 7. Wydatek strumienia gazu wpływającego do i wypływającego z brykietu: porównanie eksperymentu ( $\Delta P = 1$  bar) i symulacji

Na rys. 8 przedstawiono serię wykresów obrazującą zmiany ciśnienia  $P2-P9$  rejestrowanego w wybranych miejscach na poboczniczy brykietu. Odległości manometrów  $P9-P2$  od wlotu do brykietu ( $P1$ ) były następujące: 0.020 m, 0.049 m, 0.077 m, 0.106 m, 0.134 m, 0.163 m, 0.191 m, 0.220 m. Wykazano iż, sorpcji wymiennej towarzyszy charakterystyczna, przemieszczająca się wzdłuż brykietu depresja ciśnienia porowego [Dutka et al., 2012]. Obecność minimów ciśnienia porowego wskazuje na istnienie wydzielonej strefy, w której przebiega proces wymiany sorpcyjnej  $CO_2/CH_4$ . Obecność minimów ciśnienia widoczna jest zarówno w wynikach uzyskanych z eksperymentu, jak również z obliczeń. Położenia i kształty minimów uzyskanych w trakcie trwania symulacji są zgodne z wynikami przeprowadzonych eksperymentów. Podobnie jak poprzednio uzyskano dobrą zgodność porównania rezultatów.

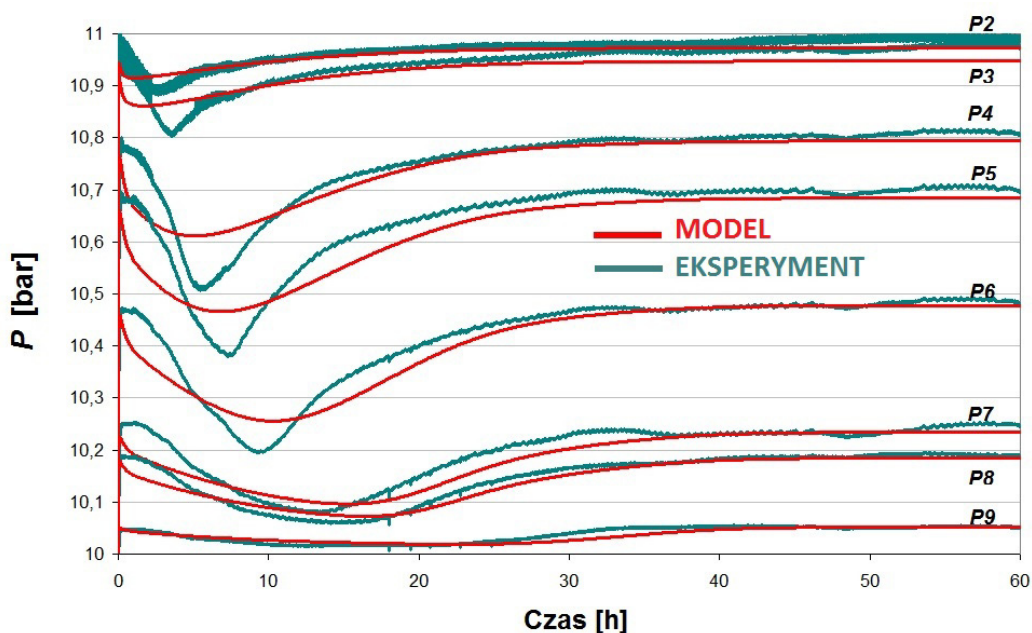


Fig. 8. Zmiany ciśnienia porowego podczas procesu wymiany sorpcyjnej, uzyskane w trakcie eksperymentu ( $\Delta P = 1$  bar) i symulacji

## 5. Podsumowanie

Opracowano model procesu sorpcji wymiennej CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> zachodzącej w brykiecie węglowym. Prezentowany model sprowadzono do układu 6 równań, które są rozwiązywane numerycznie. Przeprowadzono walidację modelu porównując wyniki uzyskane z eksperymentu ( $\Delta P = 1$  bar) z wynikami symulacji numerycznych. Pomimo wielu uproszczeń prezentowanego modelu uzyskano zadowalającą zbieżność rezultatów eksperymentu z wynikami symulacji. Wydaje się to potwierdzać, że przyjęte hipotezy i założenia modelu zjawiska sorpcji wymiennej są prawidłowe.

Praca została wykonana w roku 2013 w ramach prac statutowych realizowanych w IMG PAN 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), 2730-2740.
- Ceglarska-Stefańska G., Zarebska K., 2002: *The competitive adsorption of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> with regard to the release of methane from coal*. Fuel Processing Technology 77-78, 423-429.
- Cui X., Bustin R.M., Dipple G., 2003: *Selective transport of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> in coals: insights from modeling of experimental gas adsorption data*. Fuel 83, 293-303.
- Dutka B., Kudasik M., Pokryszka Z., Skoczylas N., Topolnicki J., Wierzbicki M., 2013: *Balance of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> exchange sorption in a coal briquette*. Fuel Processing Technology 106, 95-101.
- Dutka B., Kudasik M., Topolnicki J., 2012: *Pore pressure changes accompanying exchange sorption of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> in a coal briquette*. Fuel Processing Technology 100, 30-34.
- Hamelinck C.N., Schreurs H., Faaij A.P.C., Ruijg G.J., Jansen D., Pagnier H., van Bergen F., Wolf K.-H.A.A., Barzandji O., Bruining H., 2006: *Potential for CO<sub>2</sub> sequestration and Enhanced Coalbed Methane production in the Netherlands*. Copernicus.
- Jessen K., Tang G.-Q., Kovscek A.R., 2008: *Laboratory and simulation investigation of enhanced coalbed methane recovery by gas injection*. Transport in Porous Media 73 (2), 141-159.
- Kudasik M., Skoczylas N., Sobczyk J., Topolnicki J., 2010: *Manostat - an accurate gas pressure regulator*, Measurement Science and Technology 21 (8).
- 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), 579-589.
- Lutynski M.A., Battistutta E., Bruining H., Wolf K.A.A., 2011: *Discrepancies in the assessment of CO<sub>2</sub> storage capacity and methane recovery from coal with selected equations of state*. Part II. Reservoir simulation, Physicochemical Problems of Mineral Processing 47, 209-214.
- Mazumder S., Wolf K.H., 2008: *Differential swelling and permeability change of coal in response to CO<sub>2</sub> injection for ECBM*. International Journal of Coal Geology 74, 123-138.
- Mazumder S., Wolf K.-H.A.A., van Hemert P., Busch A., 2008: *Laboratory experiments on environmental friendly means to improve coalbed methane production by carbon dioxide/flue gas injection*. Transport in Porous Media 75, 63-92.
- Parakh S., 2007: *Experimental Investigation of Enhanced Coal Bed Methane Recovery*. Report, Department of Petroleum Engineering of Stanford University, July 2007.
- Pini R., Storti G., Mazzotti M., 2011: *A model for enhanced coal bed methane recovery aimed at carbon dioxide storage*. Adsorption 17 (5), 889-900.
- Seto C.J., Jessen K., Multicomponent A., 2009: *Two-Phase Flow Model for CO<sub>2</sub> Storage and Enhanced Coalbed-Methane Recovery*. SPE Journal 14 (1), Society of Petroleum Engineers.
- Shi J.Q., Durucan S., 2003: *A bidisperse pore diffusion model for methane displacement desorption in coal by CO<sub>2</sub> injection*. Fuel 82 (10), 1219-1229.
- Shi J.Q., Durucan S., 2008: *Modelling of Mixed-Gas Adsorption and Diffusion in Coalbed Reservoirs*. SPE Unconventional Reservoirs Conference, 10-12 February 2008, Keystone, Colorado, USA, Society of Petroleum Engineers.
- Shi J.Q., Mazumder S., Wolf, K.-H.A.A., 2008: *Competitive methane desorption by supercritical CO<sub>2</sub> injection in coal*. Transport in porous media 75, 35-54.
- Wei X.R., Wang G.X., Massarotto P., Rudolph V., Golding S.D., 2007: *Modeling gas displacement kinetics in coal with Maxwell-Stefan diffusion theory*. AIChE Journal 53 (12), 3241-3252.
- 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, 46-54.

- 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 3-7, (May 1999), 279-290.
- 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), 115-121.
- 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 (2), 156-166.

## Numerical model of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> exchange sorption process

### Abstract

The necessity to reduce the CO<sub>2</sub> emissions to atmosphere has prompted searching for some effective and secure CO<sub>2</sub> storage methods. The ECBM (*Enhanced Coal Bed Methane Recovery*), consisting in CO<sub>2</sub> injection to unmined colbeds, allows also for the recovery of CH<sub>4</sub>. Underlying the ECBM method is the exchange sorption process. A numerical model is developed governing the process of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> exchange sorption in a coal briquette. The model is based on several hypotheses: it is assumed that the exchange sorption takes place on the interface between the grain walls and macropores in the sorbent substance. Other hypotheses are put forward, relating to the kinetics of the exchange sorption, as well as the influence of its consecutive stages on the seepage of a gas mixture through the network of macropores. The exchange sorption model involves a system of equations to be solved numerically. Simulation data are compared with the results of laboratory experiments involving the investigations of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> exchange sorption in a coal briquette.

**Keywords:** ECBM, exchange sorption, coal briquette, modeling, numerical simulation