

Laboratoryjne badania sorpcji wymiennej CO₂/CH₄ na brykiecie węglowym

BARBARA DUTKA, MATEUSZ KUDASIK, NORBERT SKOCZYŁAS, MIROSLAW WIERZBICKI,
JAROSŁAW AKSAMIT, TOMASZ MURZYN

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

Streszczenie

Przedstawiona została aparatura pomiarowa umożliwiająca prowadzenie badań sorpcji wymiennej CO₂/CH₄. Przeprowadzono cztery eksperymenty, różniące się pomiędzy sobą ciśnieniem zatłaczania CO₂ na czoło brykietu pierwotnie nasyconego CH₄. Zaobserwowano wzrost pojemności sorpcyjnej węgla przy nasycaniu CH₄ w kolejnych eksperymentach. W zaprezentowanych wynikach zmian ciśnienia porowego w trakcie procesu wymiany sorpcyjnej CO₂/CH₄, zauważono przemieszczającą się wzdłuż brykietu depresję ciśnienia, która dowodzi istnienia rozgraniczonej strefy wymiany sorpcyjnej.

Słowa kluczowe: sorpcja wymienna, metan, dwutlenek węgla, efektywność wymiany

1. Wstęp

Laboratoryjne eksperymenty sorpcji wymiennej CO₂/CH₄ w węglu podejmowane są w kontekście zbadania możliwości wykorzystania zjawiska sorpcji wymiennej do sekwestracji CO₂ przy jednoczesnej możliwości odzyskiwania CH₄ jako gazu energetycznego. W zjawisku sorpcji wymiennej wykorzystywana jest większa zdolność CO₂ do sorbowania na węglu w stosunku do CH₄, przez co cząsteczki CO₂ lokują się na miejscach sorpcyjnych w węglu pierwotnie zajętych przez CH₄. Proces sorpcji wymiennej polega zatem na wprowadzeniu do pokładu węglowego strumienia CO₂ celem wywołania desorpcji związanego w nim pierwotnie CH₄. Wynikiem końcowym procesu jest lokowanie CO₂ w głębokich, nieeksploatowanych pokładach węgla kamiennego, przy jednoczesnym odzyskiwaniu CH₄.

Pierwsze badania procesu sorpcji wymiennej wywoływane poprzez zatłaczanie CO₂ do rdzeni węglowych prowadzone były już w latach 80' dwudziestego wieku [Fulton i inni, 1980]. Kontynuacją tych badań były prace [Reznik i inni, 1982], w których stwierdzono, że przy zatłaczaniu CO₂ pod ciśnieniem powyżej 34 bar można odzyskać niemal całą zawartość CH₄ z pokładu węglowego. W kolejnych latach prace na temat sorpcji wymiennej prowadzone były głównie w warunkach laboratoryjnych i dotyczyły one przede wszystkim badań właściwości sorpcyjnych oraz badań specyficznych oddziaływań układu węgiel-CH₄-CO₂: [Krooss i in., 2002], [Ceglarska-Stefańska i Zarebska, 2002], [Busch i in., 2006], [Shi i Durucan, 2008], [Baran i in., 2010]. Ponadto opisem przebiegu procesu sorpcji wymiennej zajmowali się również [Wolf, 1999], [Yu i in., 2008], [Mazumder i in., 2008], [Mazumder i Wolf, 2008], [Jessen i in., 2008], [Li i in., 2009], [Liang i in., 2011], [Bhowmik i Dutta, 2011]. Wymienione pozycje literaturowe stanowią jedynie część wszystkich prac poświęconych zagadnieniu sorpcji wymiennej CO₂/CH₄ na węglu, jednak ich ilość, obszerność oraz rozległość tematyki badań świadczy o tym jak skomplikowane i jednocześnie ważne jest to zagadnienie.

W Pracowni Mikromerytyki IMG PAN podjęto próbę zbudowania aparatury umożliwiającej prowadzenie badań sorpcji wymiennej CO₂/CH₄ na brykiecie węglowym w warunkach stałej temperatury oraz stałego ciśnienia gazu na wlocie i wylocie brykietu. Aparatura ta umożliwia szczegółową analizę przebiegu procesu sorpcji wymiennej, co stanowi główny cel podjętych badań.

2. Stanowisko pomiarowe

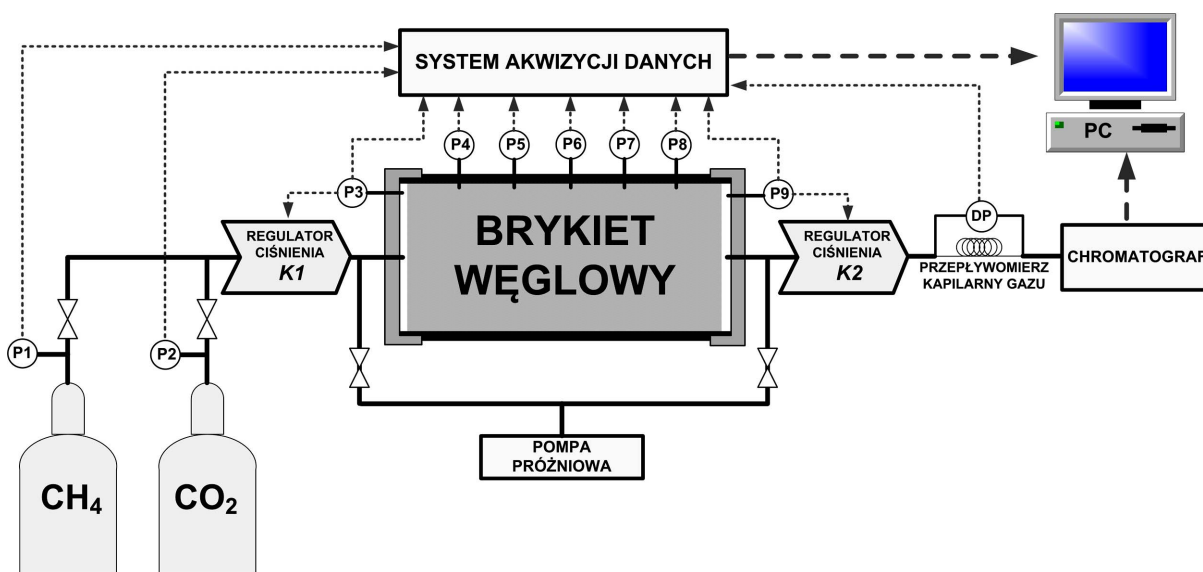
2.1. Materiał badawczy

Brykiet węglowy poddawany badaniom umieszczony był w grubościenniej, stalowej rurze pomiarowej. Formowanie brykietu odbywało się poprzez prasowanie ziarnistego materiału węglowego wewnątrz rury pomiarowej stosując obciążenie do 1.5 MN. Materiał węglowy został pobrany w rejonie chodnika transportowego D-8 pokładzie 409/4 KWK „Zofiówka” w Jastrzębiu Zdroju. Miejsce pobrania znajdowało się w rejonie skrzyżowania chodnika transportowego D-8 z chodnikiem podścianowym D-6. Lokalizacja ta znajduje się w odległości około 100m od miejsca, w którym w dniu 22 listopada 2005 r. nastąpił wyrzut metanu i skał. Materiał ten został pokruszony i przesiany do granulacji poniżej 0.2 mm,

Brykiet węglowy przeznaczony do badań miał porowatość 14.94%, masę 2400 g, średnicę 96.4 mm i długość 288.5mm. Wyznaczona została również przepuszczalność brykietu węglowego dla CH_4 i CO_2 , i wyniosła ona odpowiednio 0.717 mD i 0.511 mD.

2.2. Schemat aparatury

Aparatura pomiarowa do badań sorpcji wymiennej została przedstawiona na rysunku 1. Umożliwia ona bilansowanie ilości gazów biorących udział w wymianie sorpcyjnej, analizowanie ciśnień w trakcie procesu wymiany, a także prowadzenie analiz składu mieszaniny gazowej w trakcie trwania procesu.



Rys. 1. Schemat aparatury pomiarowej do badań sorpcji wymiennej CO_2/CH_4 na brykietach węglowych

Głównym elementem stanowiska pomiarowego jest rura pomiarowa w której uformowany jest brykiet. Pomiar na zbudowanej aparaturze rozpoczyna się od nasycania CH_4 odpompowanego brykietu węglowego do ciśnienia równowagi sorpcyjnej (p_{CH_4}). Następnie na wlot brykietu węglowego zatłaczany jest CO_2 poprzez regulator ciśnienia K1, pod ciśnieniem (p_{CO_2}) wyższym od ciśnienia CH_4 zasorbowanego w brykiecie ($p_{\text{CO}_2} > p_{\text{CH}_4}$). Ilość wypartego gazu oraz stężenie mieszaniny mierzone są na wylocie brykietu węglowego za pomocą kapilarnego przepływomierza gazu oraz chromatografu. W trakcie procesu sorpcji wymiennej ciśnienie CO_2 na wlocie (P3) oraz ciśnienie mieszaniny gazów na wylocie brykietu węglowego (P9) utrzymywane są na stałym poziomie za pomocą regulatorów K1 i K2, przy czym $P3 > P9$. Ponadto wzdłuż pobocznic brykietu mierzone jest ciśnienie gazu za pomocą przetworników ciśnienia P4-P8. Bilans CH_4 zasorbowanego w brykiecie oraz CO_2 zatłoczonego do brykietu w trakcie procesu wymiany sorpcyjnej odbywają się na podstawie rejestracji spadku ciśnień P1 i P2 w butlach zawierających CH_4 i CO_2 .

Wszystkie rejestrowane parametry, a także sterowanie pracą regulatorów K1 i K2 odbywa się za pomocą systemu akwizycji danych zarządzanego z oprogramowania DasyLab zainstalowanego na komputerze.

2.3. Procedura pomiarowa

Badania sorpcji wymiennej przeprowadzone zostały przy stałych ciśnieniach nasycania CH_4 (p_{CH_4}) oraz przy stałym ciśnieniu zatłaczania CO_2 na wlocie brykietu (p_{CO_2}). Temperatura prowadzenia pomiarów wynosiła 30°C . Przeprowadzono cztery eksperymenty wedle tej samej procedury pomiarowej, na którą składały się:

- odgazowanie brykietu do próżni,
- nasycanie brykietu metanem przy ciśnieniu p_{CH_4} ,
- zatłaczanie dwutlenku węgla na wlot brykietu węglowego nasyconego metanem pod ciśnieniem p_{CO_2} mierzonym przez przetwornik ciśnienia P3.

Poszczególne eksperymenty różniły się ciśnieniem zatłaczania CO_2 na wlot brykietu (p_{CO_2}). Warunki przy jakich przeprowadzono poszczególne eksperymenty przedstawiono w tabeli 1.

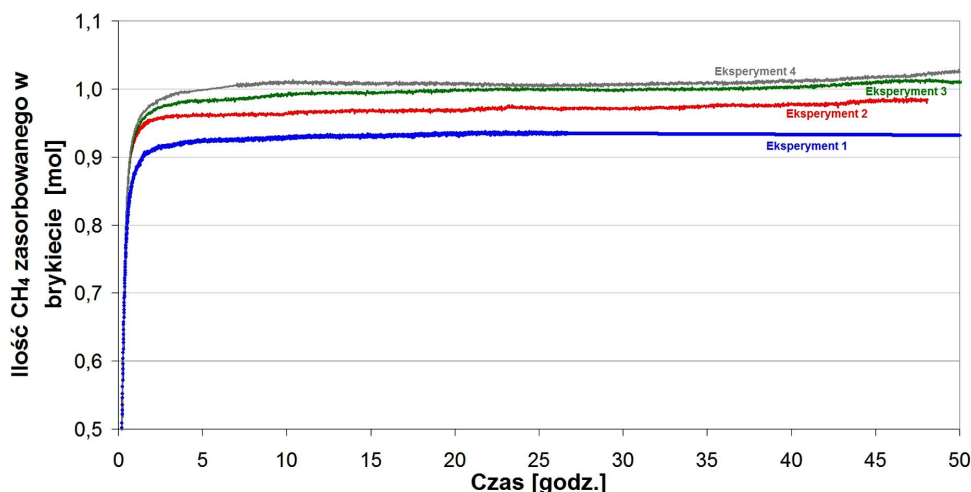
Tab. 1. Warunki w jakich przeprowadzono poszczególne eksperymenty sorpcji wymiennej CO_2/CH_4

	NASYCENIE CH_4 p_{CH_4} [bar]	WLOT P3 [bar]	WYLOT P8 [bar]
Eksperyment 1	10.0	10.5	10.0
Eksperyment 2	10.0	10.7	10.0
Eksperyment 3	10.0	10.9	10.0
Eksperyment 4	10.0	10.7	10.0

3. Wyniki badań

3.1. Nasycanie CH_4

We wszystkich eksperymentach nasycanie brykietu węglowego metanem przeprowadzone było przy ciśnieniu 10 bar. Masa wprowadzonego do brykietu CH_4 określana była na bazie pomiarów zmian ciśnienia P1 w butli zawierającej CH_4 . Ilości zasorbowanego CH_4 oraz stężenia sorpcji w poszczególnych eksperymentach przedstawione zostały na rysunku 2 oraz w tabeli 2.



Rys. 2. Wyniki nasycania CH_4 w poszczególnych eksperymentach

Ilość zasorbowanego CH_4 w brykcie we wszystkich eksperymentach była powtarzalna, a różnice w ilości nie przekraczały $\pm 6\%$. Zaobserwowano wzrost pojemności sorpcyjnej brykietu węglowego względem CH_4 w kolejnych eksperymentach nasycania. Efekt zwiększającej się pojemności sorpcyjnej brykietu węglowego może być efektem pęcznienia brykietu w wyniku sorpcji o czym pisano w pracy [Ceglarska-Stefańska i Czaplinski, 1990]. Wzrost pojemności sorpcyjnej względem CH_4 w kolejnych eksperymentach mógł być też spowodowany zmianami strukturalnymi węgla w wyniku powtarzania kolejnych procesów odpompowania, nasycania CH_4 i nasycania CO_2 .

Tab. 2. Pojemności sorpcyjne węgla w poszczególnych eksperymentach

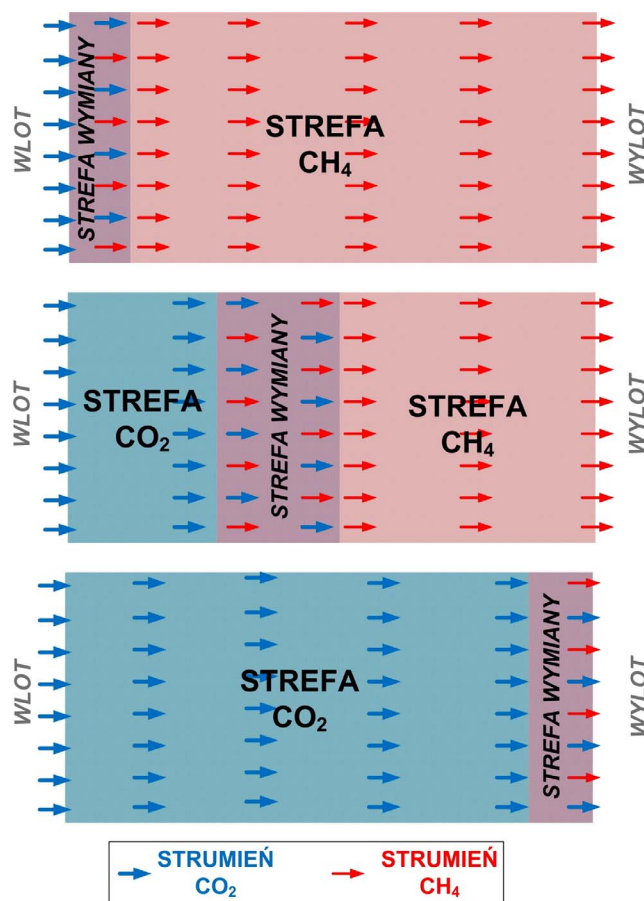
	Pojemność sorpcyjna dla CH ₄ przy ciśnieniu 10bar [mmol/g]
Eksperyment 1	0.333
Eksperyment 2	0.353
Eksperyment 3	0.364
Eksperyment 4	0.374

3.2. Sorpcja wymienna CO₂/CH₄

Sorpcję wymienną wymuszano poprzez zatłaczanie CO₂ na czoło brykietu uprzednio nasyconego CH₄. Wymianę sorpcyjną wywołuje między innymi wyższe ciśnienie CO₂ oraz większa zdolność sorpcyjna CO₂ w stosunku do CH₄.

Do opisu procesu sorpcji wymiennej, brykiet dzielimy na trzy części: strefę CH₄, strefę wymiany i strefę CO₂ (rys. 3). Strefa CH₄ obejmuje tę część brykietu, która w danym momencie nie została jeszcze objęta procesem wymiany i zawiera ona wyłącznie CH₄ związany sorpcyjnie oraz wypełniający pory brykietu. Strefa wymiany obejmuje tę część brykietu, w której CH₄ jest wypierany przez CO₂ i zawiera ona związane sorpcyjnie CH₄ i CO₂, a pory brykietu wypełnione są mieszaniną CO₂-CH₄. Strefa CO₂ obejmuje tę część brykietu, w której proces sorpcji wymiennej został zakończony, pory brykietu są wypełnione CO₂, a związany sorpcyjnie CH₄ został wyparty przez CO₂.

Kolejne eksperymenty różniły się ciśnieniem zatłaczania CO₂ na czoło brykietu węglowego. Aby wyeliminować różnice czasowe w szybkości zachodzącego procesu wymiany sorpcyjnej oraz przede wszystkim, aby można było dokonać porównania ilościowego poszczególnych eksperymentów, skalę czasową na osi współrzędnych można zastąpić parametrem będącym ilością zatłoczonego do brykietu CO₂. Podczas procesu wymiany ilość moli CO₂ zatłoczonych do brykietu jest funkcją rosnącą w czasie.

Rys. 3. Schemat przemieszczającej się wzdłuż brykietu węglowego strefy wymiany sorpcyjnej CO₂/CH₄

Ponieważ ilości zasorbowanego CH₄ w brykiecie są różne w poszczególnych eksperymentach, na osi współrzędnych można zastosować bezwymiarowy parametr, zwany w literaturze *Displaced volume* [Mazumder i Wolf, 2008], [Wolf i inni, 2004], [Hamelinck i inni, 2006], będący ilorazem masy zatłoczonego CO₂ przez całkowitą masę CH₄ pierwotnie zasorbowanego w brykiecie:

$$\text{Displaced volume} = \frac{\text{ilość zatłoczonego CO}_2}{\text{ilość pierwotnie zasorbowanego CH}_4}$$

Do opisu przydatności węgla do procesu sekwestracji CO₂ z odzyskiem CH₄ spotyka się w literaturze parametr opisujący efektywność wymiany (*Sweep efficiency*) będący stosunkiem masy CH₄ odzyskanego w wyniku sorpcji wymiennej do masy CH₄ pierwotnie zasorbowanego w brykiecie:

$$\text{Sweep efficiency (\%)} = \frac{\text{ilość odzyskanego CH}_4}{\text{ilość pierwotnie zasorbowanego CH}_4} 100\%$$

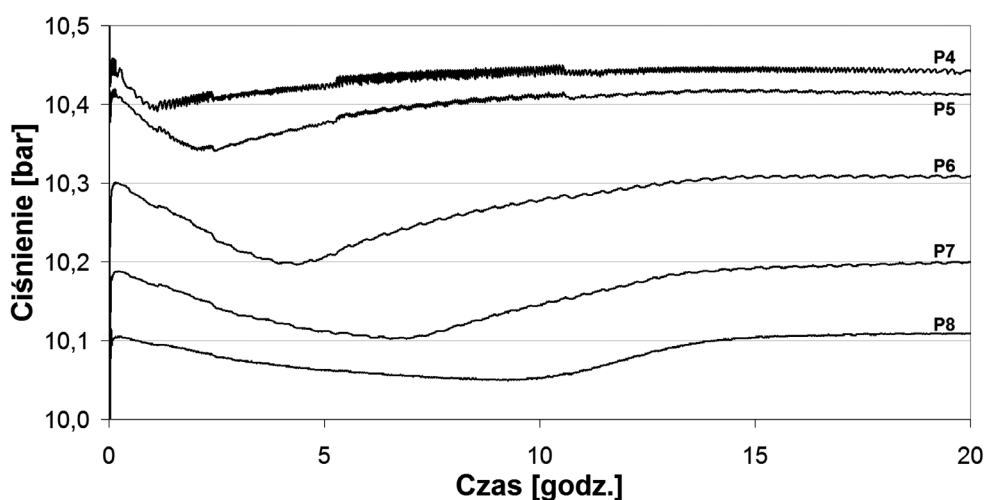
W dalszej części artykułu wszystkie rezultaty eksperymentów zaprezentowane zostały w funkcji czasu bądź też w funkcji bezwymiarowego parametru *Displaced volume*.

3.2.1. Zmiany ciśnienia wzdłuż pobocznic brykietu

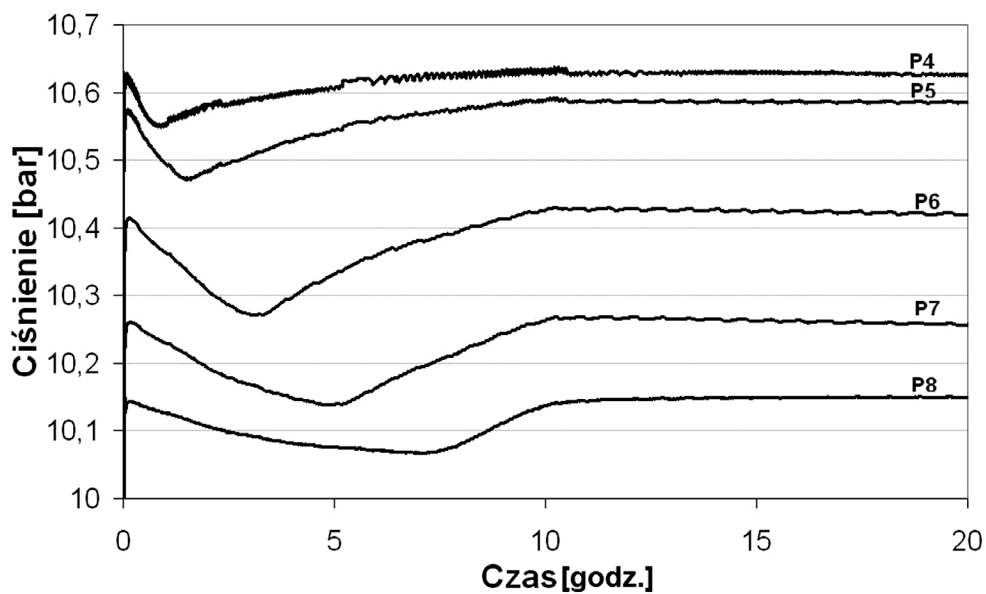
Podczas trwania procesu wymiany sorpcyjnej zachodzą charakterystyczne zmiany rozkładu ciśnienia porowego (rejestrowane przetwornikami ciśnienia P4-P8) wzdłuż pobocznic brykietu (rys. 4-8). Pozycje przetworników ciśnienia P4-P8 oddalone są od czoła brykietu o:

- P4 – 27.5 mm,
- P5 – 56.5 mm,
- P6 – 113.5 mm,
- P7 – 170.5 mm,
- P8 – 227.5 mm.

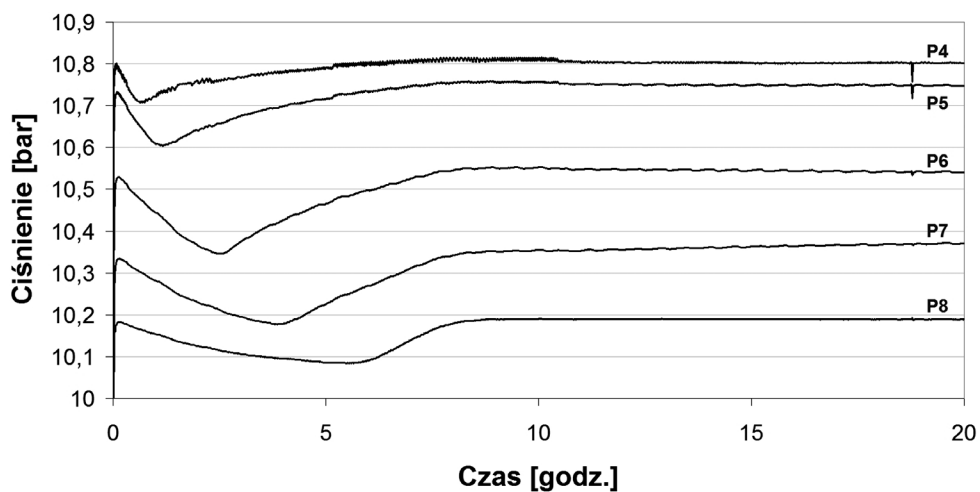
Wartości ciśnień zarejestrowane w kolejnych miejscach brykietu (P4-P8) jako funkcje czasu osiągają charakterystyczne minima lokalne. Miejsca bardziej odległe od czoła brykietu osiągają swoje minimum coraz później. Występowanie tych minimów związane jest z lokalizacją centrum strefy wymiany, a przemieszczanie się tych minimów dowodzi słuszności założenia o przemieszczającej się wzdłuż brykietu strefie wymiany sorpcyjnej. We wszystkich eksperymentach zmiany ciśnień ustalają się po upływie około 8-15 godzin, od momentu rozpoczęcia procesu wymiany. Ustalenie się ciśnień na stałym poziomie związane jest z „przebieciem” się strefy wymiany na wylot brykietu i zakończeniem procesu wymiany sorpcyjnej.



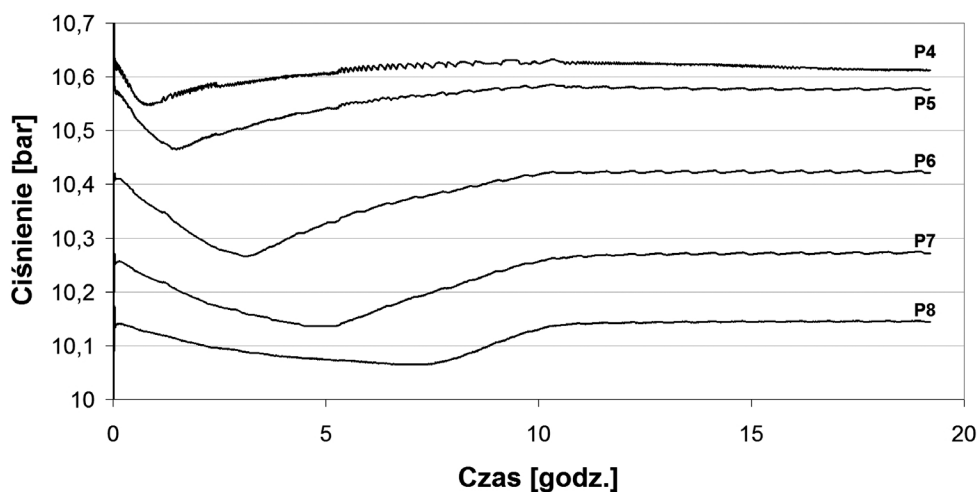
Rys. 4. Zmiany ciśnienia wzdłuż pobocznic brykietu w trakcie sorpcji wymiennej w eksperymencie 1



Rys. 5. Zmiany ciśnienia wzdłuż pobocznic brykietu w trakcie sorpcji wymiennej w eksperymencie 2



Rys. 6. Zmiany ciśnienia wzdłuż pobocznic brykietu w trakcie sorpcji wymiennej w eksperymencie 3

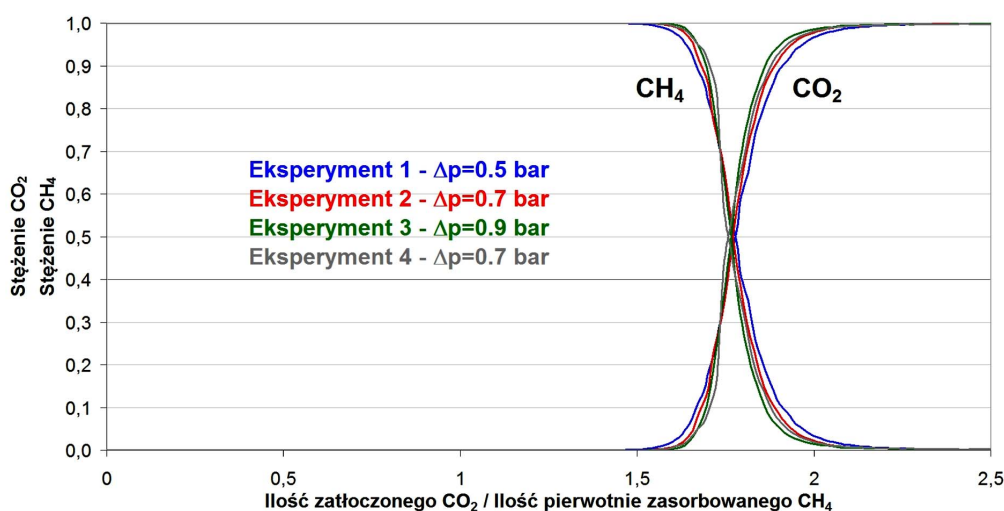


Rys. 7. Zmiany ciśnienia wzdłuż pobocznic brykietu w trakcie sorpcji wymiennej w eksperymencie 4

3.2.1. Zmiany stężenia mieszaniny $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ na wylocie brykietu

Analiza składu mieszaniny $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ na wylocie brykietu prowadzona była metodą chromatograficzną. Zarejestrowane zmiany stężenia mieszaniny $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ podczas wymiany sorpcyjnej przedstawione zostały na rysunku 8. Wyniki stężeń mieszaniny gazów dla wszystkich eksperymentów zaprezentowane zostały w funkcji parametru *Dispaced volume*.

Zmiany stężeń mieszaniny $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ nie różnią się między sobą w poszczególnych eksperymentach. CO_2 pojawia się na wylocie brykietu dopiero po wyparciu z niego niemal całej zawartości zasorbowanego CH_4 . Do tego momentu na wylocie brykietu rejestrowano jedynie CH_4 , wyparty w trakcie wymiany sorpcyjnej przez CO_2 . Charakter zmian stężenia CO_2 i CH_4 na wylocie brykietu potwierdza słuszność hipotezy o przemieszczającej się strefie wymiany, gdyż zmiany te następują w sposób gwałtowny. Wykresy pokazują, że dla uzyskania stężenia CH_4 poniżej 3% na wylocie z brykietu należy do niego wprowadzić dwukrotnie większą ilość CO_2 w stosunku do pierwotnie obecnego CH_4 . Zbieżność wyników stężeń mieszaniny $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ na wylocie brykietu we wszystkich eksperymentach świadczy z kolei o braku wpływu intensywności zatłaczania CO_2 na proces wymiany sorpcyjnej.



Rys. 8. Zmiany stężeń mieszaniny CH_4 i CO_2 na wylocie brykietu w poszczególnych eksperymentach

3.2.2. Zmiany wydatków gazu na wlocie i wylocie brykietu

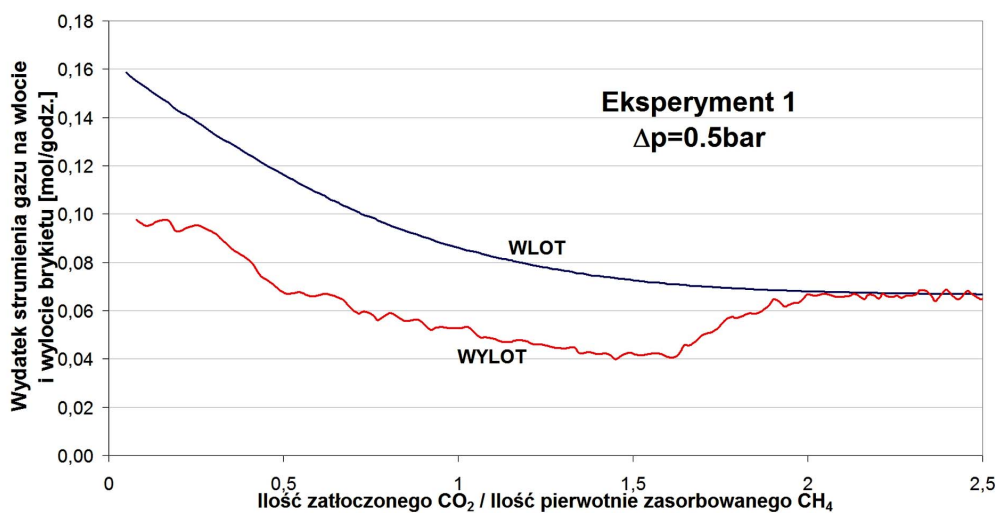
Wydatek zatłaczanego CO_2 do brykietu węglowego określany jest na podstawie rejestracji zmian ciśnienia P_2 w butli zawierającej CO_2 . Wydatek mieszaniny $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ na wylocie brykietu mierzony jest za pomocą przepływomierza kapilarnego [Topolnicki i inni, 2009]. Zmiany wydatków gazów na wlocie i wylocie brykietu w trakcie trwania procesu wymiany sorpcyjnej przedstawione zostały na rysunkach 9-12.

W trakcie wypierania CH_4 przez CO_2 wydatki na wlocie i na wylocie brykietu są zmienne. Wydatki te stabilizują się w momencie gdy proces wypierania CH_4 dobiegnie końca. Następuje to po zatłoczeniu dwukrotnej ilości CO_2 w stosunku do pierwotnie zawartej w brykcie ilości CH_4 .

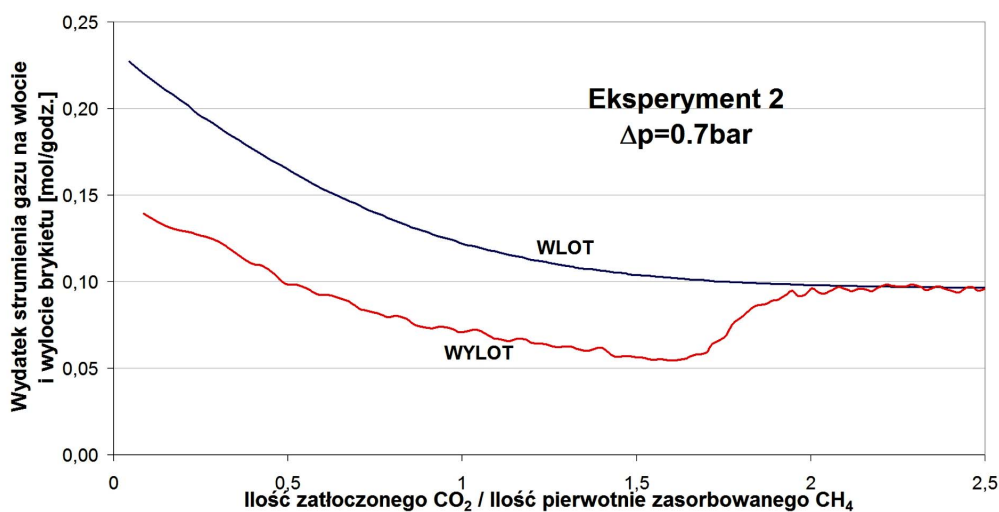
3.2.3. Efektywność wymiany sorpcyjnej

W ramach pracy wyznaczono efektywności wymiany sorpcyjnej dla przeprowadzonych eksperymentów. Uzyskano efektywności wymiany na poziomie 82-98% (rys. 13). Są to wartości zbliżone do efektywności wymiany jakie uzyskali w swojej pracy [Mazumder i Wolf, 2008], gdzie efektywność wymiany mieściła się w zakresie 60-90% w eksperymentach przeprowadzonych na dwu różnych próbkach węglowych przy ciśnieniach zatłaczania CO_2 rzędu 40-80 bar.

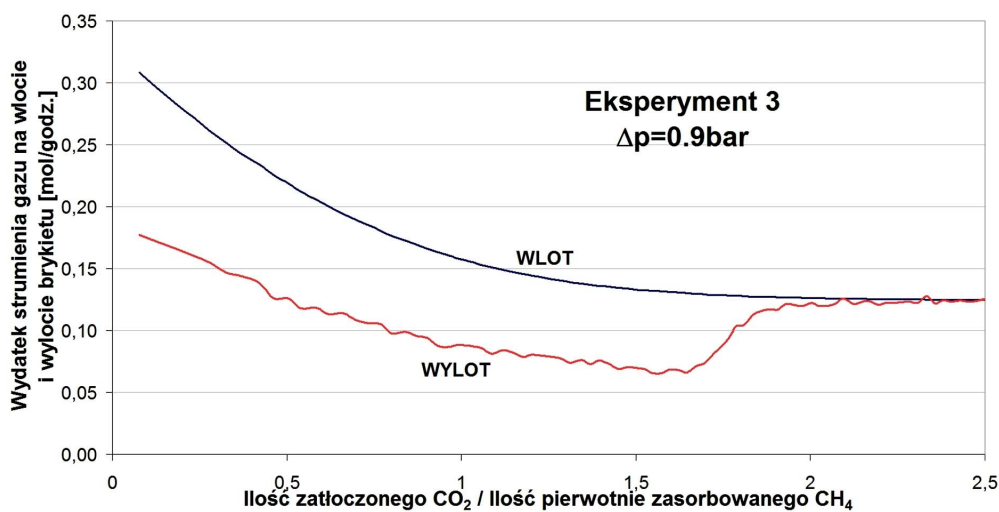
Analiza rysunku 13 wskazuje, że efektywność wymiany maleje wraz ze wzrostem ciśnienia zatłaczania CO_2 na czoło brykietu. Przy różnicy ciśnień na wlocie i wylocie brykietu równej 0.5 bar efektywność wymiany wyniosła 97.8%, a więc niemal cała zawartość wstępnie zasorbowanego w brykcie CH_4 została z niego wyparta. Przy różnicy ciśnień równej 0.7 bar przeprowadzono eksperymenty numer 2 i 4, gdzie uzyskano zbliżone wyniki efektywności na poziomie 88.9% oraz 91.3%. W eksperymencie 3, gdzie różnica



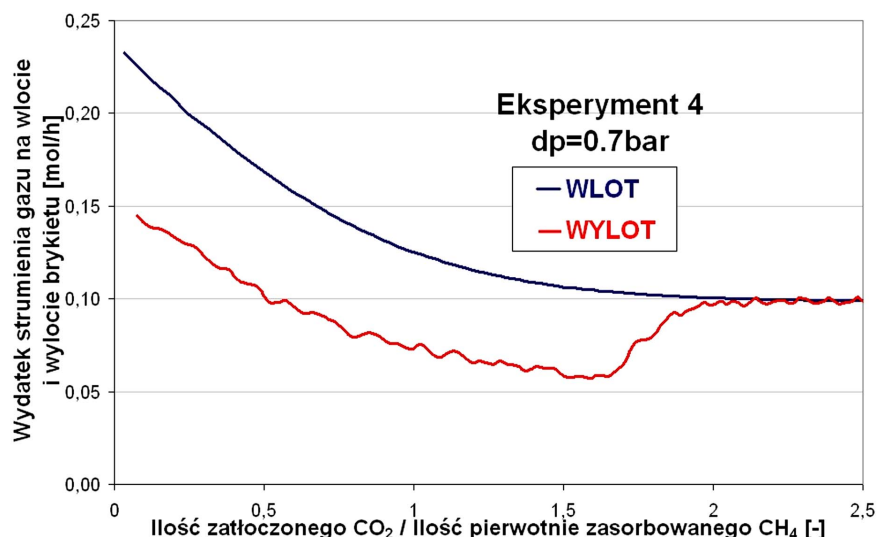
Rys. 9. Zmiany wydatków gazu na wlocie i wylocie brykietu w eksperymencie 1



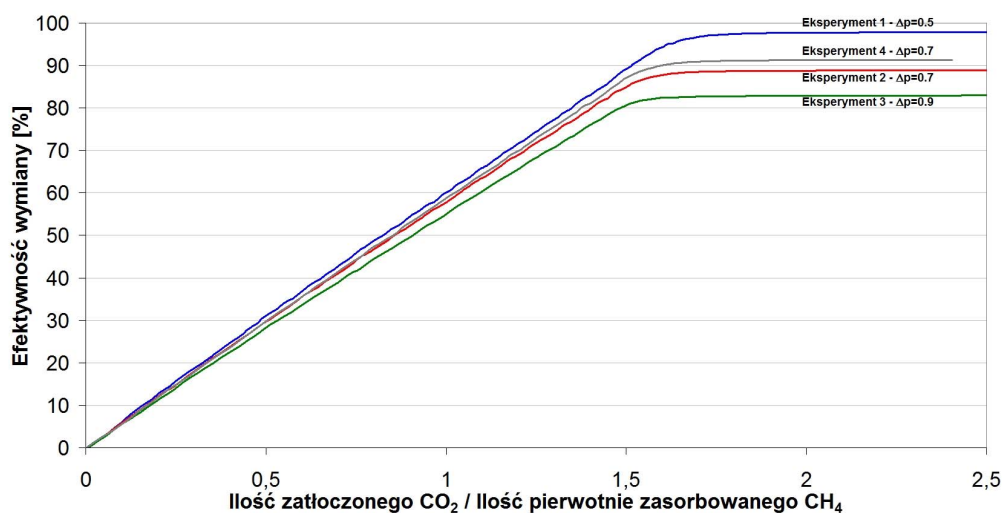
Rys. 10. Zmiany wydatków gazu na wlocie i wylocie brykietu w eksperymencie 2



Rys. 11. Zmiany wydatków gazu na wlocie i wylocie brykietu w eksperymencie 3



Rys. 12. Zmiany wydatków gazu na wlocie i wylocie brykiety w eksperymencie 4

Rys. 13. Efektywność wymiany sorpcyjnej CO_2/CH_4 uzyskana w poszczególnych eksperymentach

ciśnien na końcach brykiety wynosiła 0.9 bar, efektywność wymiany wyniosła 83.0% i była najniższa ze wszystkich przeprowadzonych eksperymentów.

4. Podsumowanie

W ramach pracy wykonano unikatową aparaturę pomiarową umożliwiającą prowadzenie badań sorpcji wymiennej CO_2/CH_4 . Przeprowadzono cztery eksperymenty w warunkach stałych ciśnień na końcach brykiety, różniące się ciśnieniem zatłaczania CO_2 na czoło brykiety pierwotnie nasyconego CH_4 . Zaobserwowano wzrost pojemności sorpcyjnej węgla przy nasycaniu CH_4 w kolejnych eksperymentach. W zaprezentowanych wynikach zmian ciśnienia porowego w trakcie procesu wymiany sorpcyjnej CO_2/CH_4 , zauważono przemieszczającą się wzdłuż brykiety depresję ciśnienia, która sugeruje istnienie rozgraniczonej strefy wymiany sorpcyjnej. Pomimo, że eksperymenty były prowadzone w warunkach izobarycznych, to wydatki gazu na wlocie i wylocie brykiety były zmienne w trakcie trwania procesu sorpcji wymiennej. Dokonano oceny efektywności wymiany sorpcyjnej uzyskując wyniki z zakresu 82-98%. Efektywność ta była wyższa przy niższych ciśnieniach zatłaczania CO_2 .

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] Baran P., Broś M., Nodzeński A., 2010: *Studies on CO₂ sorption on hard coal in the near-critical area with regard to the aspect of sequestration*, Arch. Min. Sci., Vol. 55, No 1, p. 59-68.
- [2] 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, Vol. 25, Issue 6, p. 2730-2740.
- [3] Busch A., Gensterblum Y., Krooss B.M., Siemons N., 2006: *Investigation of high-pressure selective adsorption/desorption CO₂ and CH₄ on coals: an experimental study*, International Journal of Coal Geology, Vol. 66, Issue 1-2, 2006, p. 53-68.
- [4] Ceglarska-Stefańska G., Czapliński A., 1991: *The effect of limitation free expansion of hard coal on the sorption of carbon dioxide*, Arch. Min. Sci., Vol. 36, Issue 4, p. 369-378.
- [5] 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, Vol. 77-78, pp. 423-429.
- [6] 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, 18-21 May 1980, Pittsburgh, Pennsylvania, Society of Petroleum Engineers, p. 65-72.
- [7] 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 CO₂ sequestration and Enhanced Coalbed Methane production in the Netherlands*, Copernicus.
- [8] 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, vol. 73, Issue 2, p. 141-159.
- [9] 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, Vol. 51, Issue 2, p. 69-92.
- [10] Li X., Feng Q., Liu B., Zhou L., 2009: *Study on displacement coalbed methane by carbon dioxide injection*, Clean Coal Technology, Vol. 16, Issue 2, p. 101-103.
- [11] 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, Vol. 44, Issue 5, p. 579-589.
- [12] 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, Vol. 75, Issue 1, p. 63-92.
- [13] Mazumder S., Wolf K.-H. A. A., 2008: *Differential swelling and permeability change of coal in response to CO₂ injection for ECBM*, International Journal of Coal Geology, Vol. 74, Issue 2, p. 123-138.
- [14] Reznik A., Singh P., Foley W., 1982: *Enhanced recovery of in situ methane by carbon dioxide injection: an experimental feasibility study*, Chemical and Petroleum Engineering Department, University of Pittsburgh, Pittsburgh, Pennsylvania.
- [15] Shi J.Q., Mazumder S., Wolf K.-H. A. A., Durucan S., 2008: *Competitive Methane Desorption by Supercritical CO₂ Injection in Coal*, Transport in Porous Media, Vol. 75, Issue 1, p. 35-54.
- [16] Topolnicki J., Kudasik M., Skoczylas N., Sobczyk J., 2009: *Low cost capillary flow meter*, Sensors and Actuators A: Physical, Vol. 152, Issue 2, p. 146-150.
- [17] 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, Vol. 7, Issue 3-4, p. 115-121.
- [18] Wolf K.-H.A.A., Hijman, R., Barzandij, O.H., 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, p. 279-290.
- [19] 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, Vol. 73, Issue 2, p. 156-166.

Laboratory testing of CO₂/CH₄ replacement sorption on a coal briquette

Abstract

The apparatus is designed for measurements of CO₂/CH₄ sorption. Four experiments were performed, differing in the pressure of CO₂ injection to the briquette face originally saturated with CH₄. It is found out that sorption capacity of coal tends to increase during the CH₄ saturation in subsequent experiments. The results of pore pressure measurements during the sorption exchange between CH₄ and CO₂ reveal a pressure depression shifting along the briquette, evidencing the existence of a divided replacement sorption zone.

Keywords: replacement sorption, methane, carbon dioxide, efficiency of gas exchange