

Wpływ wilgoci na pojemność sorpcyjną węgla kamiennego względem CH₄ i CO₂

MATEUSZ KUDASIK, ANNA PAJDAK, NORBERT SKOCZYŁAS,
LETICIA TEIXEIRA PALLA BRAGA

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

Streszczenie

W pracy wykonano badania wpływu wilgoci na właściwości sorpcyjne węgla kamiennego względem metanu i dwutlenku węgla. Zgodnie z literaturą wilgoć obecna w węglu znacznie ogranicza zdolność sorpcji gazów, w tym w większym stopniu ma to miejsce w przypadku CH₄, niż CO₂. Zaprezentowane w artykule badania obejmowały analizy próbek węgla z kopalni „Sobieski”, rozdrobnionego do klasy ziarnowej 0,20-0,25 mm. Badania przeprowadzono w warunkach izotermicznych i izobarycznych za pomocą autorskiego urządzenia wolumetrycznego – sorpcjomatu manometrycznego. Wyniki badań wykazały, że wilgoć ogranicza sorpcję CH₄ i CO₂ w podobnym stopniu. Największy spadek pojemności sorpcyjnej odnotowano pomiędzy próbkami suchymi, a zawierającymi odpowiednio 2.8% wilgoci (dla CH₄ jako adsorbentu) oraz 2.5% (dla CO₂). Przy dalszym nasycaniu próbek parą wodną, odnotowane spadki pojemności sorpcyjnej były na niższym poziomie.

Słowa kluczowe: sorpcja, węgiel kamienny, wilgoć, metan, dwutlenek węgla

1. Wstęp

W strukturze węgla kamiennego istnieje wiele grup funkcyjnych, m.in.: hydroksyloowych, karboksyloowych, karbonyloowych, metoksyloowych, eterowych, co nadaje apolarnej cząstce węgla określony stopień polarności. Stąd też węgiel kamienny może być rozpatrywany jako układ o podwójnym charakterze: hydrofilowym i hydrofobowym, co znajduje odbicie w ilości sorbowanych substancji. Woda, związana w węglu z grupami zawierającymi tlen ogranicza pojemność sorpcyjną względem gazów.

Według wielu badaczy to właśnie zawartość wilgoci w węglu jest czynnikiem mającym jeden z największych wpływów na właściwości sorpcyjne węgla (Levy i in., 1997; Crosdale i in., 2008; Švábová i in., 2012). Woda oraz inne związki polarne wiążą się z grupami hydroksyloowymi, występującymi na powierzchni węgla i mającymi charakter polarny (Kreiner i Żyła, 2006). Im większa jest ilość tych grup, tym większa część powierzchni porów może zostać zajęta przez związki polarne.

Wilgoć w węglu stanowi w większości przypadków element niepożądany, który przy jego przeróbce i użytkowaniu stwarza szereg problemów. Zawartość wilgoci w węglu kształtuje się na bardzo różnym poziomie, który zależy od wielu czynników. W analizie wyróżnia się kilka rodzajów wilgoci. Wilgocią najprostszą do oszacowania jest wilgoć przemijająca. To woda utrzymująca się mechanicznie na powierzchni ziaren węgla, możliwa do usunięcia podczas suszenia do poziomu wilgotności otoczenia. Kolejnym rodzajem wilgoci w węglu jest wilgoć higroskopijna, która jest silnie zależna od stopnia metamorfizmu węgla. Wraz ze wzrostem metamorfizmu węgla, zawartość zgromadzonej w nim wilgoci higroskopijnej maleje. Węgiel traci ten rodzaj wilgoci podczas suszenia w zakresie temperatur 105-110°C. Rodzajem wilgoci najtrudniejszym do usunięcia jest woda konstytucyjna (krystalizacyjna) związana w substancji mineralnej. Usunięcie tego rodzaju wilgoci jest możliwe dopiero w temperaturze od 400°C do 800°C.

Wilgoć może zajmować część dostępnej powierzchni sorpcyjnej w węglu, a także blokować drogi migracji i dyfuzji cząsteczek gazu do wnętrza porów. Proces ten ma duży wpływ nie tylko na właści-

wości sorpcyjne, ale również na kinetykę procesów sorpcji/desorpcji gazu w strukturze porowej węgla (Wang i in., 2017). Redukcja pojemności sorpcyjnej węgla względem metanu i dwutlenku węgla została wielokrotnie potwierdzona przez wielu badaczy (Krooss i in., 2002; Busch i in., 2004; Day i in., 2008; Crosdale i in., 2008; Gensterblum i in., 2013). Badania na różnych rodzajach węgla kamiennych wykazały, że wilgoć ma większy wpływ na pojemność sorpcyjną węgla o niskim stopniu uwęglenia (Day i in., 2008; Gensterblum i in., 2013), co autorzy tłumaczą większą ilością grup polarnych obecnych w tych węglach. Ponadto, zgodnie z nielicznymi pracami, wilgoć obecna w węglu ogranicza w większym stopniu zdolność sorpcji CH_4 , a niżeli CO_2 (Day i in., 2008).

Przeprowadzona analiza literatury dowodzi, że wilgoć obniża pojemność sorpcyjną węgla, zarówno względem metanu jak i dwutlenku węgla. Wraz ze wzrostem zawartości wilgoci pojemność sorpcyjna węgla zmniejsza się do pewnej wartości krytycznej, powyżej której redukcja ta ustaje (Day i in., 2008; Crosdale i in., 2008). Wpływ wilgoci na procesy związane z kinetyką dyfuzji gazu w węglu nie jest jednoznaczny i zależy między innymi od rodzaju węgla (Busch i in., 2004; Švábová i in., 2012; Wang i in., 2014; Kelemen i Kwiatek 2009; Meng i Li, 2016). Według Pan i in. (2010) wpływ wilgoci na dyfuzję gazu w węglu zależy od wielkości jego porów i jest on większy w przypadku dyfuzji CH_4 niż CO_2 , ze względu na możliwość reagowania CO_2 w wodzie. Ilość dostępnych prac poświęconych badaniom sorpcyjnym na węglach wilgotnych jest obszerna, jednak tylko niewiele badań poświęconych jest próbie powiązania zmian sorpcyjnych wywołanych wilgocią, ze zmianami zachodzącymi w strukturze porowej węgla, na skutek obecności wody.

Celem pracy było zbadanie oraz porównanie jaki jest wpływ wilgoci na sorpcję CH_4 i CO_2 w węglu kamiennym.

2. Metodologia

2.1. Materiał badawczy

Do zbadania wpływu wilgoci na sorpcję CH_4 i CO_2 w węglu użyto próbkę węgla kamiennego pochodzącą z kopalni węgla kamiennego „Sobieski”. Wybrane właściwości materiału badawczego przedstawiono w tabeli 1. Próbkę rozdrobniono i przesiano do klasy ziarnowej 0,20-0,25 mm. Następnie materiał podzielono metodą usypywania stożków na 12 próbek, po 6 próbek do badań z wykorzystaniem odpowiednio metanu i dwutlenku węgla jako adsorbatów. Badania sorpcji CH_4 i CO_2 przeprowadzenia na próbkach o sześciu różnych zawartościach wilgoci (M_{ad}).

Tab. 1. Właściwości materiału badawczego (R_o – refleksyjność wityrynytu, V^{daf} – zawartość części lotnych, A^d – zawartość popiołu, ρ_{sk} – gęstość szkieletowa)

Pochodzenie	R_o [%]	V^{daf} [%]	A^d [%]	ρ_{sk} [g/cm ³]
ZG „Sobieski”	0,54	39,63	8,41	1,41

2.2. Aparatura do badań sorpcyjnych

Pomiary sorpcji CO_2 na węglu wilgotnym przeprowadzono w warunkach izotermicznych i izobarycznych. Pomiary przeprowadzono za pomocą autorskiego urządzenia – sorpcjomatu manometrycznego, którego budowa została szczegółowo opisana w pracy Kudasik (2016). Aparatura została dodatkowo zmodyfikowana na potrzeby badań, aby zapewnić możliwość nasycenia próbki parą wodną. Stałą temperaturę pomiaru, wynoszącą 40°C, zapewniło umieszczenie sorpcjomatu manometrycznego w laboratoryjnej komorze termostatycznej Q-Cell 40 (Pol-Lab).

2.3. Procedura pomiarowa

Zarówno przy pomiarach sorpcyjnych z wykorzystaniem CH_4 , jak i CO_2 , procedura pomiarowa przetwarzana była dla każdej badanej próbki i składała się z kolejnych etapów:

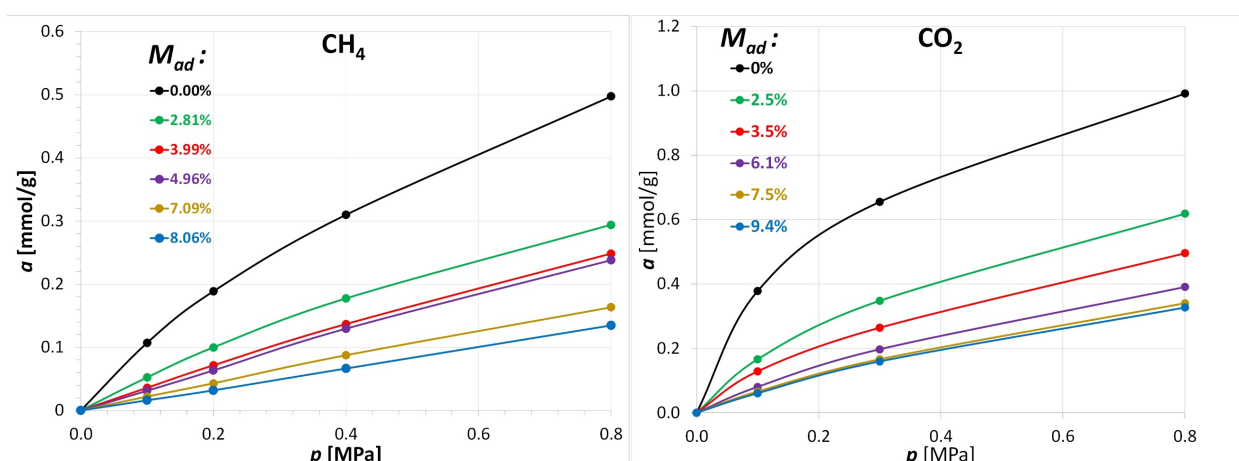
1. *Przygotowanie próbki węgla do pomiaru* – poprzez odsianie klasy ziarnowej 0,20-0,25 mm materiału. Odsiany materiał o masie około 40 g umieszczany był w pojemniku na próbkę sorpcjomatu manometrycznego, a następnie wygrzewany w piecu laboratoryjnym w temperaturze 105°C przez

okres 2 godzin w celu jego wysuszenia. Po wysuszeniu, pojemnik z próbką montowany był w sorpcjomacie manometrycznym;

- II. *Odgazowanie próbki* – prowadzone przez 24 godziny za pomocą membranowej pompy próżniowej do ciśnienia 100 Pa. Odgazowanie próbki prowadzone było w temperaturze pomiaru, wynoszącej $40^{\circ}C$;
- III. *Nasywanie próbki parą wodną* – poprzez zadozowanie gorącej wody, za pomocą dozownika, do odpompowanej próbki. Po zatłoczeniu odpowiedniej objętości pary wodnej na próbkę, proces nasywania w warunkach próżni trwał około 2 godziny;
- IV. *Nasywanie próbki gazem* – na odpompowaną i nasyconą parą wodną próbkę zatłaczano CH_4 lub CO_2 , do momentu osiągnięcia równowagi sorpcyjnej;
- V. *Określenie wilgotności próbki* – po zakończeniu procesu nasywania gazem, próbkę poddawano analizie zawartości wilgoci na wagosuszarce laboratoryjnej AGS100 (Axis). Próbka była wygrzewana w temperaturze $105^{\circ}C$ przez okres 2 godzin, w celu jej wysuszenia. Wilgotność próbki wyznaczana była metodą wagową, na podstawie pomiaru różnicy masy próbki wilgotnej i próbki wysuszonej.

3. Wyniki

Zgodnie z ustaloną procedurą pomiarową, każdy pomiar sorpcji w określonych warunkach ciśnienia trwał do momentu uzyskania równowagi sorpcyjnej. Na podstawie punktów równowagi sorpcyjnej uzyskanej przy określonych ciśnieniach nasywania CH_4 i CO_2 , wyznaczono izotermy sorpcji zgodnie z modelem sorpcji jednowarstwowej Langmuira (Langmuir, 1918; Kudasiak i in., 2017) względem każdego z gazów, przy różnych wilgotnościach, co przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Izotermy sorpcji CH_4 i CO_2 próbki węgla przy różnych zawartościach wilgoci M_{ad}

Uzyskane izotermy sorpcji węgla zarówno względem CH_4 , jak i CO_2 , potwierdziły, że wilgoć w znacznym stopniu ogranicza pojemność sorpcyjną węgla. Największy spadek pojemności sorpcyjnej w przypadku obydwu gazów miał miejsce pomiędzy próbką suchą, a zawierającą odpowiednio 2,8% i 2,5% wilgoci. Przy dalszym nasywaniu węgla parą wodną spadki pojemności sorpcyjnej były już znacznie niższe.

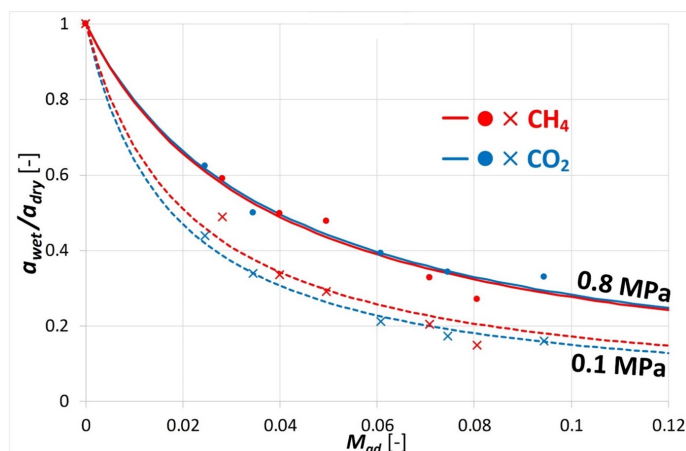
Do oszacowania redukcji pojemności sorpcyjnej na skutek wzrostu wilgoci węgla, posłużono się współczynnikiem korekcyjnym wilgoci, wyrażającym stosunek zdolności sorpcyjnych węgla wilgotnego do suchego (Chen i in., 2018):

$$\frac{a_{wet}}{a_{dry}}(M_{ad}) = \frac{1}{1 + A \cdot M_{ad}} \quad (1)$$

gdzie:

- a_{wet} , a_{dry} – pojemność sorpcyjna węgla wilgotnego i suchego, [mmol/g];
- M_{ad} – zawartość wilgoci, [%];
- A – współczynnik efektu wilgoci, [-].

Wykreślone zależności (1), przedstawione na rysunku 2, wykazują, że redukcja pojemności sorpcyjnej węgla na skutek zwiększania zawartości jego wilgotności jest na zbliżonym poziomie zarówno względem CH_4 , jak i CO_2 . Ponadto wraz ze wzrostem ciśnienia efekt redukcji pojemności sorpcyjnej węgla pod wpływem wzrostu wilgotności maleje.



Rys. 2. Stosunek pojemności sorpcyjnych: węgla wilgotnego (a_{wet}) do suchego (a_{dry}) w zależności od zawartości wilgotności (M_{ad})

4. Wnioski

Czynnik wilgotności jest niezwykle istotnym parametrem przy ocenie stosowalności technologii CO_2 -ECBM. Redukcja pojemności sorpcyjnej węgla względem CO_2 na skutek obecności w pokładzie wody może mieć duży wpływ na skuteczność i efektywność jego zatłaczania w warunkach *in situ*. Większość badań laboratoryjnych procesów sorpcji wymiennej CO_2/CH_4 realizowanych jest na węglach suchych, pomijając wpływ wilgotności na możliwość ograniczania tych procesów (Pajdak i in., 2019). Ponadto wartości pojemności sorpcyjnych zarówno względem CO_2 , jak i CH_4 , podawane są w przeliczeniu na czystą substancję węglową. W rzeczywistości pokład węglowy zlokalizowany głęboko pod ziemią jest nawilżony, a zawartość wilgotności sięga zwykle od kilku do kilkunastu procent.

Przeprowadzone badania wykazały, że wilgoć redukuje pojemność sorpcyjną węgla względem metanu i dwutlenku węgla w podobnym stopniu.

Praca została wykonana w ramach prac statutowych, realizowanych w Instytucie Mechaniki Górniczej Polskiej Akademii Nauk w Krakowie w roku 2019, finansowanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Literatura

- Busch A., Gensterblum Y., Kroos B.M., Littke R., 2004: *Methane and carbon dioxide adsorption-diffusion experiments on coal: upscaling and modeling*. International Journal of Coal Geology **60**, 151-168.
- Chen M., Cheng Y., Li H., Wang L., Jin K., Dong J., 2018: *Impact of inherent moisture on the methane adsorption characteristics of coals with various degrees of metamorphism*. Journal of Natural Gas Science and Engineering **55**, 312-320.
- Crosdale P.J., Moore T.A., Mares T.E., 2008: *Influence of moisture content and temperature on methane adsorption isotherm analysis for coals from a low-rank, biogenically-sourced gas reservoir*. International Journal of Coal Geology **76**, 166-174.
- Day S., Sakurovs R., Weir S., 2008: *Supercritical gas sorption on moist coals*. International Journal of Coal Geology **74** (3-4), 203-214.
- Gensterblum Y., Merkel A., Busch A., Kroos B.M., 2013: *High-pressure CH_4 and CO_2 sorption isotherms as a function of coal maturity and the influence of moisture*. International Journal of Coal Geology **118**, 45-57.
- Kelemen S.R., Kwiatek L.M., 2009: *Physical properties of selected block Argonne Premium bituminous coal related to CO_2 , CH_4 , and N_2 adsorption*. International Journal of Coal Geology **77**, 2-9.
- Kreiner K., Żyła M., 2006: *Binary character of surface of coal*. Górnictwo i Geoinżynieria **30** (2), 19-34.

- 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**, 69-92.
- Kudasik M., Skoczylas N., Pajdak A., 2017: *The repeatability of sorption processes occurring in the coal-methane system during multiple measurement series*. Energies **10**, 5, 661.
- Kudasik M., 2016: *The manometric sorptomat – an innovative volumetric instrument for sorption measurements performed under isobaric conditions*. Measurement Science and Technology **27** (3), 035903.
- Langmuir I., 1918: *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*. Journal of the American Chemical Society **40**, 1361-1403.
- Levy J.H., Day S.J., Killingley J.S., 1997: *Methane capacities of Bowen Basin coals related to coal properties*. Fuel **76** (9), 813-819.
- Meng Y., Li Z., 2016: *Experimental study on diffusion property of methane gas in coal and its influencing factors*. Fuel **185**, 219-228.
- Pajdak A., Kudasik M., Skoczylas N., Wierzbicki M., Teixeira Palla Braga L., 2019: *Studies on the competitive sorption of CO₂ and CH₄ on hard coal*. International Journal of Greenhouse Gas Control **90**, 102789.
- Pan Z., Connell L., Camilleri M., Connelly L., 2010: *Effects of matrix moisture on gas diffusion and flow in coal*. Fuel **89**, 11, 3207-3217.
- Švábová M., Weishauptová Z., Příbyl O., 2012: *The effect of moisture on the sorption process of CO₂ on coal*. Fuel **92** (1), 187-196.
- Wang K., Zang J., Feng Y., Wu Y., 2014: *Effects of moisture on diffusion kinetics in Chinese coals during methane desorption*. Journal of Natural Gas Science and Engineering **21**, 1005-1014.
- Wang L., Chen E., Liu S., Cheng Y., Cheng L., Chen M., Guo H., 2017: *Experimental study on the effect of inherent moisture on hard coal adsorption-desorption characteristics*. Adsorption **23** (5), 723-742.

The effect of moisture on the sorption capacity of hard coal relative to CH₄ and CO₂

Abstract

In the paper the results of the influence of moisture on the sorption properties of hard coal in relation to methane and carbon dioxide were presented. According to the literature, moisture present significantly reduces the sorption capacity of coal to gases, including to a greater extent CH₄ than CO₂. The research presented in the article included analyses of coal samples from the “Sobieski” mine, crushed to grain class 0.20-0.25 mm. The research was carried out under isothermal and isobaric conditions with the use of an original volumetric device – manometric sorption analyser. The results showed that moisture limits the sorption of coal to CH₄ and CO₂ to a similar degree. The greatest decrease in sorption capacity was recorded between dry samples and wet samples containing 2.8% moisture (for CH₄ as adsorbate) and 2.5% (for CO₂) respectively. With further saturation of the samples with water vapour, the recorded decrease in sorption capacity were at a lower level.

Keywords: sorption, hard coal, moisture, methane, carbon dioxide