

GRAŻYNA CEGLARSKA-STEFAŃSKA*, ADAM NODZEŃSKI**, STANISŁAW HOŁDA**

Badania układu węgiel–gaz w aspekcie pozyskiwania metanu i sekwestracji CO₂

Słowa kluczowe

Sorpcja, węgiel kamienny, dwutlenek węgla, metan, izotermy sorpcji

Streszczenie

Od szeregu lat zajmujemy się badaniami układu węgiel–gaz w aspekcie zagadnień wyrzutowości, pozyskiwania metanu i emisji gazów cieplarnianych. Badania sorpcyjne w układzie węgiel–gazy kopalniane, prowadzone w warunkach zbliżonych do warunków *in situ*, wskazują na większe powinowactwo węgla względem CO₂. W konsekwencji wprowadzony do utworów węglonośnych dwutlenek węgla będzie nie tylko sorbowany, ale również będzie wypierał zgromadzony w nich metan. W prezentowanych badaniach przedstawiono izotermy sorpcji wyznaczone w szerokim zakresie ciśnień i temperatur. Badania sorpcji mieszanin CO₂ i CH₄ doprowadziły do wykrycia inwersji selektywności tych gazów dla węgla o różnym stopniu metamorfizmu.

Wprowadzenie

Zagadnienia pochłaniania gazów przez porowate ciała stałe w temperaturach pokojowych przy podwyższonych ciśnieniach wzbudzają coraz większe zainteresowanie zarówno ze względów praktycznych jak i poznawczych. W układach węgiel kamienny–gaz stanowią one podstawę dla opisu i modelowania procesów zachodzących *in situ*.

Węgiel kamienny jest mikroporowatym ciałem stałym posiadającym rozwiniętą powierzchnię wewnętrzną, zdolnym do sorbowania gazów. W pokładach węgla kamiennego zawartych jest szereg gazów. Ilość zasorbowanych na węglach kamiennych gazów jest

* Prof. dr hab., ** Dr hab., *** Dr, Wydział Paliw i Energii, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków.

w dużej mierze zależna od temperatury (Ettinger i in. 1958; Ruppel i in. 1974; Yalcin, Durucan 1991), wzrost temperatury powoduje spadek ilości sorbowanego gazu.

Czynnikiem w znacznym stopniu determinującym chłonność sorpcyjną węgla jest zawarta w nim wilgoć. Zawartość wilgoci rzędu 1% powoduje kilkunastoprocentowy spadek ilości sorbowanego metanu w porównaniu ze sorpcją na węglu suchym. Obniżenie sorpcji metanu przy wzroście zawartości wilgoci odbywa się do pewnej granicznej jej wartości zwanej krytyczną zawartością wilgoci (Youbert i in. 1973; Ceglarska-Stefańska, Brzóska 1994; Siemons, Bush 2007). Z badań wynika, że wielkość ta odpowiada chłonności sorpcyjnej węgla względem wody w danych warunkach temperatury i ciśnienia. Również wzrost zawartości substancji mineralnej w węglu powoduje zmniejszenie sorpcji metanu (Barker-Read i in. 1989). Zależność ta ma charakter liniowy.

Badania sorpcyjne wykazują, że deponowanie cząstek gazów, par i cieczy w materiale węglowym ma charakter powierzchniowo-objętościowy (Ceglarska-Stefańska, Czaplinski 1993; Ceglarska-Stefańska, Brzóska 1998; Medek, Weishauptova 2001). W świetle kopolimerycznych modeli węgla oraz wyników badań sorpcyjnych w układzie węgiel–metan, przeprowadzonych na próbkach suchych, wilgotnych i z organiczną swobodą zmian zewnętrznych wymiarów, można stwierdzić że specyficzna struktura węgla jest przyczyną stosunkowo niskiej chłonności sorpcyjnej. Chłonność sorpcyjna w stosunku do rzeczywistej powierzchni węgla jest niska ze względu na objętościowy mechanizm zapelniania porów molekularnych oraz obecności w matrycy węglowej niedostępnych przestrzeni czy też nieregularności powierzchni, które powodują iż powierzchnia węgla staje się niedostępna dla cząsteczek gazów kopalnianych. Nadto, chłonność sorpcyjną w istotny sposób obniża pęcznienie matrycy węglowej w procesie absorpcji. Przynajmniej mechanizmy lokowania i przenoszenia płynów porowych (CO_2 , H_2O , CH_4) w węglach są w znacznym stopniu warunkowane strukturą porów.

Węgłe kamienne powszechnie uważa się za układy biporowate, w których obecne są pory transportowe (makropory) i pory sorpcyjne. Szczególną cechą tych bimodalnych struktur jest to, że mikroporowate obszary są albo sprężane przez wysokie ciśnienie gazów kopalnianych co wywołuje rozszerzanie makroporów i wzrost przepuszczalności pokładu lub w wyniku pęcznienia węglowej substancji organicznej może wystąpić zawężenie porów transportowych (Seewald, Klein 2001). Dominacja jednej z wymienionych cech warunkowana jest gradientem ciśnień gazów oraz stopniem metamorfizmu węgla (dostępność struktury i jej sztywność).

Szereg właściwości sorpcyjno-desorpcyjnych węgla kamiennego wynika z jego składu petrograficznego. Z badań sorpcyjnych przeprowadzonych na węglach o różnej zawartości macerałów grup wityrytu i inertynitu (Ceglarska-Stefańska 1998) wynika, że ze wzrostem zawartości wityrytu wzrasta pojemność sorpcyjna węgla względem gazów kopalnianych (CO_2 , CH_4). Jest to efekt różnicy w rozkładzie porów tych macerałów – wityryt jest materiałem mikroporowatym podczas gdy inertynit zawiera znaczny udział mezo- i makroporów. Można podać przykłady, że odpowiednia wzajemna relacja tych grup macerałów wytwarza taki układ porów w węglu, który ułatwia desorpcję.

Gazami zawartymi w pokładach węgla kamiennego są głównie dwutlenek węgla i metan występujące w złożach pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego i podczas eksploatacji wydzielające się z węgla wskutek obniżenia ciśnienia zewnętrznego. W zależności od istniejących warunków proces ten przebiega z różną szybkością. Przy dużych szybkościach wydzielania się gazu, występują wyrzuty gazów, węgla i skał. Całkowita ilość gazu (V_t) zawarta w węglu w danych warunkach ciśnienia i temperatury, tzw. gazopojemność, jest sumą dwu wielkości:

$$V_t = V_s + V_f \quad (1)$$

gdzie:

V_s – ilość gazu zasorbowanego przez jednostkę masy węgla,

V_f – ilość tzw. „gazu wolnego” znajdującego się w porach węgla.

Ponieważ w węglach kamiennych ilość gazu wolnego dochodzi najwyżej do 2–3%, to gaz wydzielający się przy obniżeniu ciśnienia zewnętrznego do ciśnienia atmosferycznego jest to głównie gaz zdesorbowany.

Wyniki badań

Badania sorpcyjne prowadzono wyznaczając izotermy sorpcji w zakresie niskich (poniżej 1 bara) i podwyższonych ciśnień w temperaturze 298 K za pomocą oryginalnej aparatury objętościowej (Nodzeński 1996). Badania te przeprowadzono na kilku próbkach węgla o różnym stopniu metamorfizmu, z których wybrano trzy: o niskim, średnim i wysokim stopniu uwęglania.

Charakterystykę wybranych próbek węgla przedstawiono w tabeli 1.

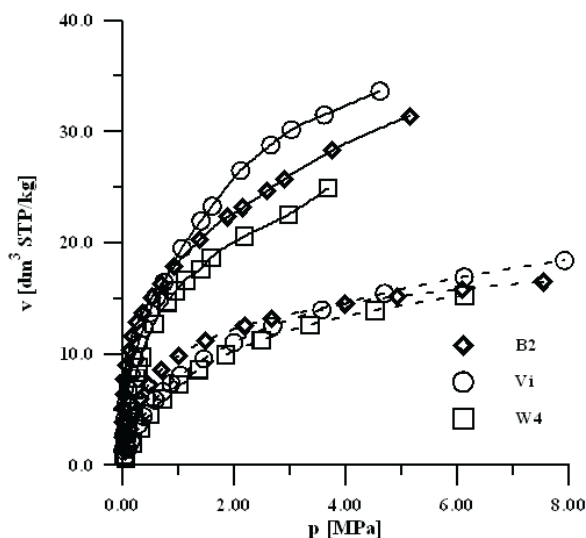
TABELA 1

Wybrane wyniki analizy chemicznej i technologicznej badanych węgla

TABLE 1

Selected results of chemical and technological analysis of tested coals

Próbka	B2	Vi	W4
C ^{daf} [%]	79,60	87,60	92,10
V ^{daf} [%]	40,90	27,90	9,50
W [%]	2,90	1,25	0,77
A ^a [%]	4,90	7,78	9,10
Typ węgla	32.1	37.1	42
R ₀ [%]	0,84	1,03	2,10



Rys. 1. Izotermy dwutlenku węgla (—) i metanu (- - -) w temperaturze 298 K dla wybranych próbek

Fig. 1. Isotherms of sorption of carbon dioxide (—) and methane (- - -) at the temperature 298 K, for selected samples

Na rysunku 1 przedstawiono przykładowo izotermy sorpcji CO_2 i CH_4 wyznaczone na próbkach o uziarnieniu 1–1,5 mm, w temperaturze 298 K. Widać istotne zróżnicowanie w przebiegu izoterm dwutlenku węgla i metanu, przy czym izotermy sorpcji metanu na próbkach różniących się stopniem uwęglenia praktycznie się nie różnią. Natomiast izotermy dwutlenku węgla wyraźnie się różnią dla próbek o różnym stopniu metamorfizmu.

Przebieg izoterm powinno się porównywać w odniesieniu do ciśnień względnych: p/p_s ; gdzie p – ciśnienie równowagowe a p_s – prężność pary. Temperatury z którymi spotykamy się w warunkach naturalnych są znacznie wyższe od temperatury krytycznej metanu i bliskie temperaturze krytycznej dwutlenku węgla. W temperaturach wyższych od temperatury krytycznej pojęcie ciśnienia pary nasyconej traci sens fizyczny. Jednakże dla zdefiniowania stanu zasorbowanego gazu konieczne jest określenie ciśnienia „pary nasyconej” w temperaturze pomiaru.

Hipotetyczne ciśnienie „pary nasyconej” metanu obliczono za pomocą zredukowanego równania Kirchhoffa (Czepirski, Łaciak 1994):

$$p_s = P_k \cdot \exp \left[\frac{T_{ntw} \cdot \ln P_k}{T_k - T_{ntw}} \cdot \left(1 - \frac{T_k}{T} \right) \right] \quad (2)$$

gdzie:

- P_k i T_k – ciśnienie i temperatura krytyczne,
- T_{ntw} – temperatura wrzenia metanu pod ciśnieniem 1 bara,
- T – temperatura pomiaru ($T > T_k$).

TABELA 2

Wybrane wielkości fizykochemiczne sorbatów

TABLE 2

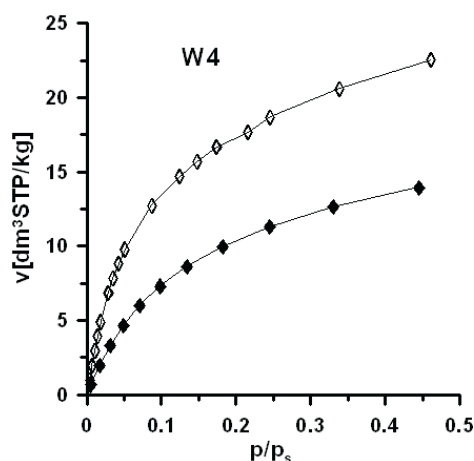
Selected physicochemical constants of sorbates

Sorbat	T_k [K]	P_k [bar]	p_s [bar]	Gęstość krytyczna [kg/dm ³]	Średnice kinetyczne [nm]
Dwutlenek węgla	304,46	73,82	64,34	0,468	0,33
Metan	190,55	46,41	101,43	0,162	0,38

Przedstawienie takie jest szczególnie istotne w przypadku sorbatów różniących się znacznie wartościami prężności pary nasyconej (tab. 2). Porównanie takie przedstawiono przykładowo na rysunku 2.

Przebieg izoterm na rysunku 2 wyraźnie różnicuje chłonność sorpcyjną węgla względem badanych sorbatów. Porównując sorpcję dwutlenku węgla i metanu można stwierdzić, że w wypadku badanych próbek węgla sorpcja metanu jest o około 50% niższa niż sorpcja dwutlenku węgla (rys. 1).

Średnica mikroporów próbki W4 obliczona w pracy (Nodzeński 2000) wynosi 1,2 [nm]. Średnice kinetyczne dwutlenku węgla i metanu są ponad dwukrotnie mniejsze, co pokazano w tabeli 2. Wyższa chłonność sorpcyjna dwutlenku węgla spowodowana jest, jak wykazano w pracy (Milewska-Duda 2000), wyraźnie wyższą wartością absorpcji dwutlenku węgla w porównaniu z wartością absorpcji metanu, przy porównywalnej zdolności penetracji cząsteczek tych związków w strukturę kapilarną węgla. Różnica chłonności sorpcyjnej



Rys. 2. Izotermy sorpcji badanych sorbatów w temperaturze 298 K:

◇◇◇ – dwutlenek węgla, ◆◆◆ – metan

Fig. 2. Sorption isotherms of tested sorbates at the temperature 298 K:

◇◇◇ – carbon dioxide, ◆◆◆ – methane

dwutlenku węgla dla próbek o różnym stopniu uwęglenia również wynika z niejednakowego udziału wartości absorpcji CO₂ w całkowitej chłonności sorpcyjnej.

W warunkach naturalnych obydwie badane gazy występują bardzo często obok siebie. Mamy więc do czynienia z sorpcją dwuskładnikowej mieszaniny gazów. W zależności od właściwości i charakterystyki sorpcyjnej układu składniki mieszaniny będą się sorbowały w różnym stopniu. Kształt izoterm wskazuje na możliwość opisu adsorpcji mieszaniny dwutlenku węgla i metanu za pomocą analogu równania Langmuira:

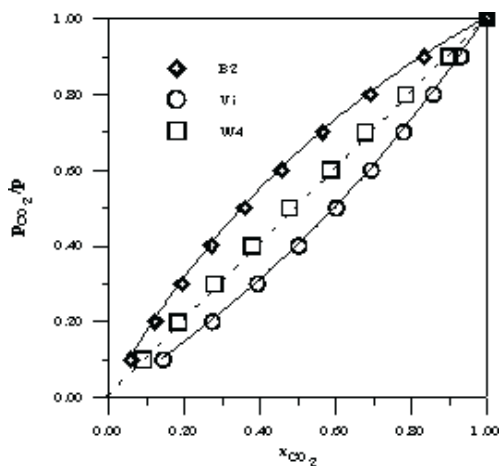
$$V = \frac{a_1 \cdot p_1 + a_2 \cdot p_2}{1 + b_1 \cdot p_1 + b_2 \cdot p_2} \quad (3)$$

gdzie:

- V – całkowita ilość zasorbowana w dm³ STP/kg,
- p_1, p_2 – ciśnienie parcjale danego gazu,
- a, b – stałe empiryczne.

Zastosowanie powyższego równania do opisu krzywych sorpcji CO₂ i CH₄ umożliwiło przewidywanie przebiegu krzywych sorpcji mieszanin tych gazów.

Sumaryczna równowagowa zawartość mieszaniny gazów w węglu oraz skład zasorbowanego gazu zależą głównie od rodzaju węgla i od równowagowego składu fazy gazowej. Ilustruje to rysunek 3, na którym przedstawiono zależność ułamka molowego CO₂ w fazie gazowej od ułamka molowego CO₂ w fazie zasorbowanej, dla sorpcji mieszanin CO₂ + CH₄ o różnym składzie, na badanych węglach.



Rys. 3. Zależność składu fazy gazowej (gazu wolnego) od składu fazy zasorbowanej mieszaniny CO₂+CH₄ dla ciśnienia całkowitego $p = 30$ [bar]

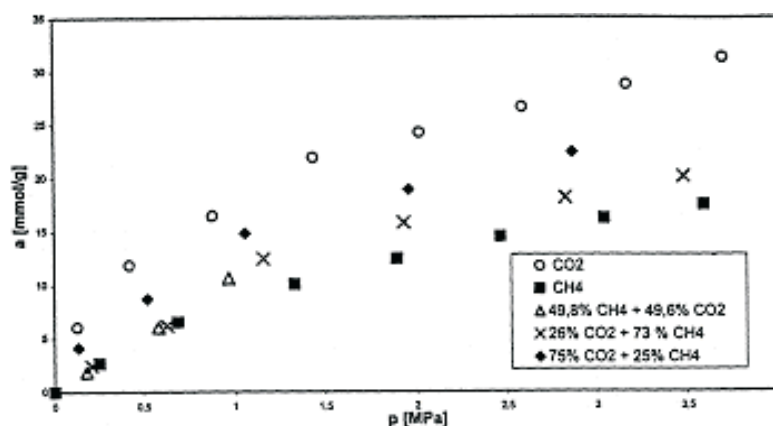
Fig. 3. Relation of the composition of the gas phase (of free gas) from the composition of the sorbed phase of CO₂ + CH₄ mixture, for total pressure $p = 30$ [bar]

Wynika stąd, że skład fazy gazowej będącej w równowadze z fazą zasorbowaną nie odzwierciedla składu fazy zasorbowanej. Różnice między składem fazy gazowej i zasorbowanej zależą od rodzaju węgla i są największe dla równomolowych zawartości poszczególnych składników w mieszaninie gazów.

Zatem podczas desorpcji w zależności od rodzaju węgla desorbujący gaz będzie wzbogacony w ten ze składników, w który wzbogacona jest faza zasorbowana. Próbką o najwyższym stopniu uwęglenia nie wykazuje praktycznie żadnej selektywności w przypadku sorpcji badanych gazów.

Dwie pozostałe próbki wykazują zdecydowanie różne właściwości – inwersję selektywności sorpcji mieszaniny dwutlenku węgla i metanu.

Kolejny cykl badań obejmował wyznaczenie izoterm sorpcji mieszanin gazów CO_2 i CH_4 o różnym składzie (rys. 4) na węglu niskouwęglonym ($C^{\text{daf}} = 84,14\%$, $V^{\text{daf}} = 33,4\%$) charakteryzującym się wyższą zawartością macerałów grupy inertynitu (32,4%) niż węgiel B2 (27,5%) oraz niższą zawartością wityrnytu (49,2%) (Ceglarska-Stefańska i in. 2002, 2006). Badania te prowadzono w temperaturze 298 K, na płytkach węgla ($10 \times 10 \times 5$ mm) wyciętych z macierzystej bryły węglowej. Jak zaznaczono wcześniej porowatość węgla zależna jest od składu maceralnego. Zmienność porowatości w różnych litotypach sugeruje, że ich pojemność sorpcyjna i szybkość procesów sorpcyjnych względem różnych gazów kopalnianych mogą być różne. Z badań literaturowych wynika, że węgle matowe mają wyższą pojemność sorpcyjną względem CH_4 niż błyszczące niskouwęglone (Chalmers i in. 2007). Porównując przebiegi izoterm pojedynczych gazów (CO_2 i CH_4) próbek B2 (ziarno) i B (płytki) widać, że gazopojemności dla płytki i ziarna są podobne. Na uwagę zasługuje spostrzeżenie, że wartości sorpcji mieszanin gazowych z przewagą udziału procentowego CH_4 , w zakresie ciśnień do 0,75 MPa są takie same jak w układzie węgiel B- CH_4 (rys. 4).



Rys. 4. Pojemność sorpcyjna węgla B

Fig. 4. Sorption capacity of coal B

Podsumowanie i wnioski

W zagadnieniach pozyskiwania metanu ze złóż węgla oraz sekwestracji dwutlenku węgla podstawową rolę odgrywają oddziaływania tego gazu z węglem oraz skałami towarzyszącymi. Szczególnym rodzajem oddziaływań są oddziaływania sorpcyjne, w wyniku których cząsteczki dwutlenku węgla penetrują w głąb węgla oraz niektórych skał.

Jak wynika z przedstawionych badań, przebieg procesu sorpcji zależy od właściwości węgla kamiennego, jego budowy, struktury kapilarnej oraz chłonności sorpcyjnej.

Sumaryczna równowagowa zawartość mieszaniny gazów w węglu, a co za tym idzie, desorpcja mieszaniny gazów oraz skład desorbującego gazu zależą głównie od rodzaju węgla i od równowagowego składu gazu na początku desorpcji.

Jakościowy opis izoterm pozwala na stwierdzenie, że ze wzrostem ciśnienia mieszanin gazowych bogatszych w CO₂ wzrasta różnica w pojemności magazynowej (gazopojemności) danego węgla. Innymi słowy, w układzie węgiel kamienny–mieszaniny gazów (CO₂ + CH₄), w zakresie niższych ciśnień sorbatu, w strukturze substancji węglowej preferowane jest lokowanie cząsteczek CH₄ na drodze adsorpcji. Dłuższe czasy kontaktu węgla z sorbatem wskazują na dyfuzję przez zawężone ultramikropory cząsteczek CO₂ i objętościowe zapełnianie przestrzeni sorpcyjnej.

Ponieważ wiadomo, że procesowi sorpcji towarzyszy pęcznienie węgla (Ceglarska-Stefańska, Zarębska 2006a), to silna zależność pojemności sorpcyjnej od rodzaju gazu może mieć poważne konsekwencje w kontekście emisji czy pozyskiwania gazów jak i wprowadzenia CO₂ celem sekwestracji w utworach węglonośnych.

Praca została wykonana w ramach badań statutowych AGH nr11.11.210.124 i nr 11.11.210.117.

LITERATURA

- Barker-Read G.R., 1989 – The relationship between the pore structure of coal and gas – dynamic behaviour of coal seams. *Mining Science and Technology*, v. 8, s. 109–131.
- Ceglarska-Stefańska G., 1998 – Sorption kinetics of CO₂ and CH₄ on the macerals concentrates isolated from low rank coals. *Arch., of Mining Sci.*, 43, s. 277–289.
- Ceglarska-Stefańska G., Brzówska K., 1994 – Comparison of methane sorption capacity for dry and water vapour treated coal samples. *Arch., of Mining Sci.*, 39, s. 561–570.
- Ceglarska-Stefańska G., Brzówska K., 1998 – Effect of Coal Metamorphism on Methane Desorption. *Fuel* 77, s. 645–648.
- Ceglarska-Stefańska G., Zapliński A., 1993 – Correlation between sorption and dilatometric processes in hard coals. *Fuel*, 72, s. 413–417.
- Ceglarska-Stefańska G., Zarębska K., 2002 – Expansion and concentration of variable rank coals during the exexchange sorption of CO₂ and CH₄. *Ads.Sci. & Technol.*, 20, s. 49–62.
- Ceglarska-Stefańska G., Zarębska K., 2006 – Sorpcja CO₂ i CH₄ na niskowęglonych węglach z KWK Brzeszcze. *KARBO*, 1, s. 31–34.
- Ceglarska-Stefańska G., Zarębska K., Wolszczak J., 2006a – Sorption of CO₂ and CH₄ mixtures (of different proportions) in the light of potential CO₂ sequestration in coal seams. 17th International Congress of Chemical and Process Engineering, 27–31 sierpień 2006 Praga. s. 608–609.

- Czepirski L., Łaciak B., 1994 – Molecular sieving properties of carbonaceous adsorbents. *Process Technology Proceedings*, 11 (Separation Technology), Vasant E.F., Ed., Elsevier, Amsterdam, s. 293–300.
- Ettinger J., Lidin G.D., Dimitriew A.M., 1958 – *Systematic Handbook for the Determination of the Methane Content of Coal Seams from the Seam Pressure of the Gas and Methane Capacity of the Coal*. Institute of Mining, Academy of Sciences, U.S.S.R., U.S. Bureau of Mines Translation No.1505, NCB Translation A 1606 SEM.
- Medek J., Weishauptova Z., 2001 – Determination of coal surface area from CO₂ isotherm with correction on swelling. *Proc. ICCS*, s. 140–143.
- Milewska-Duda J., Duda J., Nodzeński A., Lakatos J., 2000 – Absorption and adsorption of methane and carbon dioxide in hard coal and active carbon. *Langmuir*, 16, s. 5458–5466.
- Nodzeński A., 2000 – Wysokociśnieniowa desorpcja dwutlenku węgla i metanu z węgla kamiennego Zagłębia Dolnośląskiego. *Rozprawy Monografie 95*, Wyd. AGH, Kraków
- Nodzeński A., 1996 – *Ads. Sci. & Technol.*, 13, No 2, s. 71–84.
- Ruppel T.C., Grein C.T., Bienstock D., 1974 – Adsorption of Methane on Dry Coal at Elevated Pressure. *Fuel*, v. 53, s. 152–162.
- Seewald H., Klein J., 1986 – Methansorption an Steinkohle und Kennzeichnung der Porenstruktur. *Glückauf-Forschungshefte*, 47, No 3, s. 149–156.
- Siemons N., Gush A., 2007 – Measurement and interpretation of supercritical CO₂ sorption on various coals. *Int. Journal of Coal Geology*, 69, s. 229–242
- Yalcin E., Durucan S., 1991 – Methane capacities of Zonguldak coals and the factors affecting methane adsorption. *Mining Science and Technology*, v. 13, s. 215–222.
- Youbert J.I., Grein C.T., Bienstock D., 1973 – Effect of moisture on the methane capacity of American coals. *Fuel*, v. 53, s. 186–191.

GRAŻYNA CEGLARSKA-STEFAŃSKA, ADAM NODZEŃSKI, STANISŁAW HOLDA

INVESTIGATIONS OF THE SYSTEM COAL–GAS IN THE ASPECT OF METANE RECOVERY AND THE CO₂ SEQUESTRATION

Key words

Sorption, hard coal, carbon dioxide, methane, isotherm of sorption

Abstract

From the many of years we are dealing with the research on the system coal–gas in the aspect of outburst problems, of methane recovery and emission of greenhouse gasses. Investigations of sorption in the coal–mine gasses system, led in conditions moved close for conditions in situ, are pointing at the bigger affinity coal with CO₂ account. In consequence the carbon dioxide inserted into carboniferous beds will not only be sorbed, but will also be supplanting methane gathered in them. In presented investigations the isotherms of sorption were presented appointed in a wide range of pressures and temperatures. Tests of sorption CO₂ and CH₄ mixtures led the selectivity of these gasses, for detecting the inversion for coal about the different degree of the metamorphism.

