

Wpływ temperatury układu węgiel-metan na własności sorpcyjne węgla ze szczególnym uwzględnieniem kinetyki sorpcji/dyfuzji

NORBERT SKOCZYLAS, MIROSLAW WIERZBICKI, TOMASZ MURZYN

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

Streszczenie

Praca zawiera wyniki badań nad wybranymi aspektami sorpcji metanu na węglu. Obserwacje prowadzone były metodą grawimetryczną. W szczególności przeanalizowana została zmienność izoterm sorpcji przy temperaturach w zakresie 278 do 323K. Zbadana została także zmienność efektywnego współczynnika dyfuzji w zakresie temperatur od 278 do 323K oraz dla różnych zmian ciśnień (0-1-2-5-15 bar). Uzyskane wyniki wskazują na silny spadek pojemności sorpcyjnej węgla wraz ze wzrostem temperatury. Wartość efektywnego współczynnika dyfuzji w przebadanym zakresie temperatur zmieniła się ponad pięciokrotnie, natomiast przy stałej temperaturze, a zmiennych ciśnieniach nasycania zaobserwowano różnice ponad dwukrotne. Wyniki prac wskazują, iż efektywny współczynnik dyfuzji nie jest stałą materiałową, a jego wartość można porównywać pod warunkiem znajomości temperatury oraz ciśnień w których był oznaczany.

Słowa kluczowe: sorpcja metanu, wpływ temperatury, dyfuzja

1. Wstęp

Wydobycie roczne węgla kamiennego w roku 2012 wynosiło w Polsce 79 234 mln ton, z czego około 75% pochodziło z pokładów metanowych. W latach 2002-2012 zaistniało 26 zdarzeń związanych z występowaniem zagrożenia metanowego, w wyniku których zginęło 62 górników. Na każdą tonę wydobywania przypada średnio o połowę metanu więcej niż przed 10 laty. Maksymalna zawartość metanu w pokładach węgla przekracza $15 \text{ m}^3/\text{Mg}_{\text{daf}}$. Zagrożenia związane z występowaniem metanu, w tym zagrożenie wyrzutami metanu i skał, są jednymi z najpoważniejszych zagrożeń naturalnych w górnictwie polskim (Szlązak i Kubaczka, 2002; Młynarczuk i Wierzbicki, 2009) i na świecie (He i Song, 2011).

Metan znajdujący się w węglu występuje w dwóch zasadniczo różnych formach. Są to: metan związany sorpcją na powierzchni porów i mikroszczelin oraz metan wypełniający pory i szczeliny węgla i nie związany z jego powierzchnią, zwany gazem wolnym. Pomiedzy ilością metanu wolnego i zaadsorbowanego ustalony jest stan równowagi, wynikający z ciśnienia metanu, objętości przestrzeni porowej oraz powierzchni wewnętrznej węgla. Gaz w postaci sorbowanej stanowi około 85 do 90% całości gazu zawartego w węglu (Ceglarska-Stefańska i Brzóska, 1998). Zdolności sorpcyjne węgla zależą od własności układu węgiel-gaz takich jak ciśnienie, temperatura, wilgotność, stopień metamorfizmu węgla, oraz skład macerałowy. Głębokość prowadzenia robót górniczych w Polsce systematycznie się zwiększa – średnio o 8 m do 10 m na rok. W górnictwie chińskim wzrost głębokości eksploatacji może wynosić nawet 50 m na rok (Wang i in., 2013). Gradient geotermiczny powoduje wzrost temperatury co wpływa na obniżenie pojemności sorpcyjnych węgla względem metanu (Levy i in., 1997; Nodzeński i Hołda, 2001; Sakurovs i in., 2008). Obniżenie zdolności sorpcyjnych węgla przy stałej lub rosnącej zawartości metanu oznacza wzrost ciśnienia równowagowego metanu w pokładach głębiej leżących. Ciśnienie metanu jest jednym z najważniejszych parametrów decydujących o możliwości wystąpienia wyrzutów gazów i skał (Lama i Bodziony, 1996). Wpływ ciśnienia na możliwość wystąpienia wyrzutu jest niemalże pewny (Skoczylas, 2012). Autor na podstawie sprowo-

kowanych w laboratorium wyrzutów, pokazuje „prawdopodobieństwo” wystąpienia wyrzutu w zależności od ciśnienia równowagowego gazu. Na rolę ciśnienia metanu jako indykatora wyrzutów wskazują również wyniki modelowania numerycznego, jak np. (Xu i in., 2006). W GZW wystąpiły w ostatnich latach trzy wyrzuty metanu i skał (Wierzbicki i Młynarczuk, 2006; Młynarczuk i Wierzbicki, 2009). Mogły one mieć związek z rosnącym ciśnieniem metanu wywołanym gradientem geotermicznym.

Badania nad wpływem temperatury na procesy sorpcyjne metanu na węglu wydają się być celowe.

2. Materiał przeznaczony do badań oraz aparatura badawcza

Badania przeprowadzono na dwóch próbkach węgla pochodzących z KWK „Pniówek”. Dla badanych próbek wykonano analizę techniczną. Wyniki analizy zestawiono w tabeli 1.

Tab. 1. Materiał badawczy

Nazwa próbki	KWK	Pokład	Wyrobisko	f []	V_{daf} [%]	A^a [%]	W_t^r [%]
Pniówek 1	Pniówek	362/1	chodnik K-3	0.52	27.30	8.10	2.29
Pniówek 2	Pniówek	404/1	chodnik N-6	0.45	27.97	4.68	1.73

Próby węgla pobrane w kopalni zostały rozdrobnione ręcznie a następnie przesiane na przesiewaczu laboratoryjnym. Wydzielono klasę ziarnową 0.25-0.20 [mm]. Próbki przeznaczone do badań o masie około 500 mg zostały wysuszone w temperaturze 90°C do uzyskania stałej masy.

Badania wykonano metodą grawimetryczną opisaną w pracy (Benham i Ross, 1989). Do badań zastosowano urządzenie IGA-001 firmy Hiden Isochema (Rys. 1). Pozwala ono na wyznaczanie pojemności sorpcyjnej w zakresie do 20 bar. Zalety metody grawimetrycznej w badaniach węgla kamiennych przedstawiają autorzy m.in. (Beamish i in., 1991), (Levine, 1992) oraz (Saghafi i in., 2007).



Rys. 1. Aparatura pomiarowa

Wykonano kilka serii pomiarowych nasycania węgla metanem. Serie pomiarowe różniły się temperaturą układu węgiel-metan, lub końcowym ciśnieniem nasycania. Przed rozpoczęciem każdej serii pomiarowej próbki były odgazowywane w temperaturze 90°C przez 24 h. Aparatura wyposażona jest w pompę turbomolekularną pozwalającą na uzyskanie próżni na poziomie 10^{-9} [mbar].

Po odgazowaniu i ustaleniu temperatury pomiaru rozpoczynał się proces dyfuzji i sorpcji wywołany wprowadzeniem do komory sorpcyjnej metanu pod ciśnieniem zadanym ciśnieniem.

3. Wpływ temperatury na pojemność sorpcyjną

W celu określenia wpływu temperatury na pojemność sorpcyjną wykonana została seria czterech izoterm sorpcji w temperaturach: 278.15 K, 293.15 K, 308.15 K oraz 323.15 K dla próbki węgla Pniówek 1.

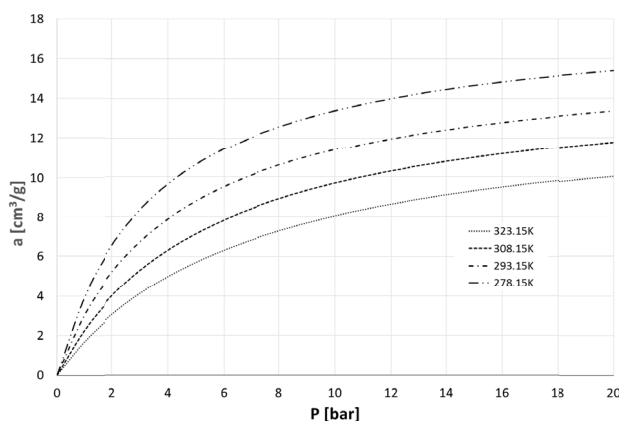
Na podstawie wyników bezpośrednich, poprzez dopasowanie metodą najmniejszych kwadratów, uzyskano dla przebadanych temperatur równania Langmuira w postaci:

$$a = a_m b P / (1 + b P)$$

gdzie

- a – ilość zasorbowanego metanu przypadająca na gram węgla w ciśnieniu równowagowym P , cm^3/g ,
- a_m – maksymalna pojemność sorpcyjna przy $P \rightarrow \infty$, cm^3/g ,
- b – odwrotność ciśnienia równowagowego, przy którym zapęlenie sorpcyjne wynosi $0.5a_m$, bar^{-1} ,
- P – jest ciśnieniem gazu wolnego, bar.

Wyniki przeprowadzonych obserwacji znajdują się na rysunku 2 oraz w tabeli 2.

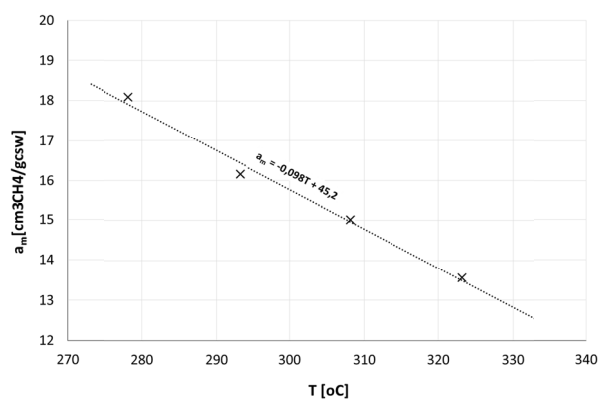


Tab. 2. Zmiany pojemności sorpcyjnej w różnych temperaturach

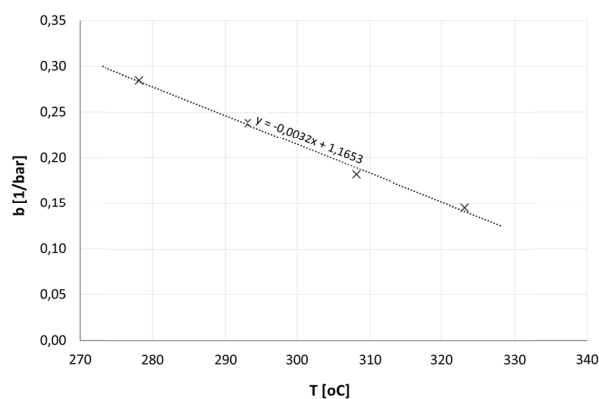
T [K]	a_m [$\text{cm}^3\text{CH}_4/\text{g}_{\text{CSW}}$]	$a_{1\text{bar}}$ [$\text{cm}^3\text{CH}_4/\text{g}_{\text{CSW}}$]	b [1/bar]
323.15	13.56	1.72	0.15
308.15	15.02	2.31	0.18
293.15	16.16	3.11	0.24
278.15	18.09	4.01	0.28

Rys. 2. Izotermy sorpcji dla przebadanych temperatur

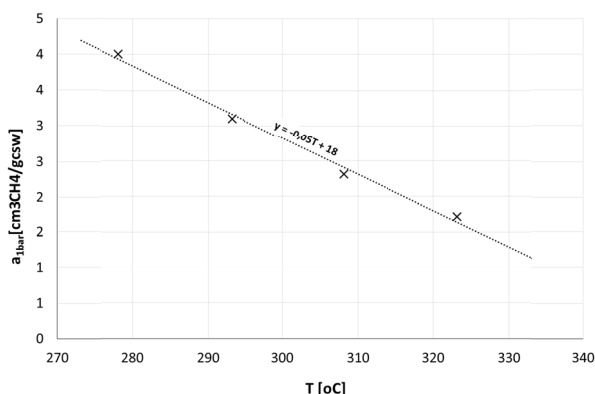
Analiza zmian wartości współczynników izotermy dla temperatur z przebadanego zakresu wskazuje na malejącą liniową zależność. Dla przebadanego węgla maksymalna pojemność sorpcyjna spada o około 1 [$\text{cm}^3\text{CH}_4/\text{g}_{\text{CSW}}$] na każde 10 K (Rys. 3), natomiast wartość odwrotności ciśnienia równowagowego, przy którym zapęlenie sorpcyjne wynosi połowę zapęlenia maksymalnego spada o 0.032 [1/bar] co 10 K (Rys. 4). Analizując względne zmiany pojemności sorpcyjnej przy ciśnieniu 1 bar (Rys. 5) stwierdzono, że największe obniżenie pojemności sorpcyjnej wraz ze wzrostem temperatury uzyskuje się dla niskich ciśnień układu węgiel metan. Przykładowo, w przebadanym zakresie temperatur, dla analizowanej próbki węgla, jej pojemność sorpcyjna przy ciśnieniu metanu 1 bar spadała o około 0.5 [$\text{cm}^3\text{CH}_4/\text{g}_{\text{CSW}}$] na każde 10 K. Oznacza to, iż względne zmiany pojemności sorpcyjnej dla ciśnienia metanu 1 bar, przypadające na zmianę temperatury o 10 K kształtowały się na poziomie około 20%.



Rys. 3. Zmiany maksymalnych pojemności sorpcyjnych w zależności od temperatury



Rys. 4. Zmiany wartości odwrotności ciśnienia równowagowego, przy którym zapęlenie sorpcyjne wynosi połowę zapęlenia maksymalnego w zależności od temperatury



Rys. 5. Zmiany pojemności sorpcyjnych przy ciśnieniu 1 bar w zależności od temperatury

4. Wpływ temperatury na wartość efektywnego współczynnika dyfuzji

Tradycyjnie procesom fizyko-chemicznym skutkującym pochłanianiem, lub emisją metanu z próbki węgla, często określanym mianem sorpcji/desorpcji, przypisuje się trzy procesy: sorpcję/desorpcję właściwą gazu z powierzchni węgla, dyfuzję metanu w obrębie ziarn oraz filtrację metanu poprzez system szczelin (Harpalani i Chen, 1997; Pillalamarry i in., 2011; Gawor i Skoczylas, 2014).

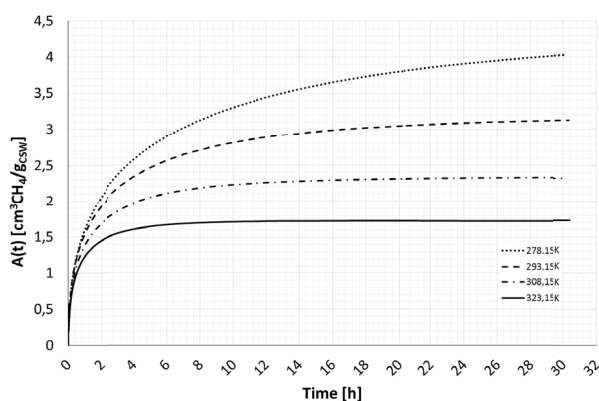
Desorpcja właściwa to proces niemalże natychmiastowy (Kawęcka, 1988; Gawor i Skoczylas, 2013). W obrębie ziarn transport cząsteczek gazu daje się opisać jako złożenie kilku typów dyfuzji w zróżnicowanym systemie porowym sorbentu. Dyfuzja jest napędzana gradientem stężenia cząstek zdeponowanego gazu. W obszarze pomiędzy ziarnami, w rozbudowanym systemie szczelin i spękań, ma miejsce filtracja gazu napędzana gradientem ciśnienia porowego. Analizując kinetyczne aspekty transportu gazu w warunkach laboratoryjnych na próbkach ziarnowych w istocie ograniczamy się do oceny szybkości procesu dyfuzji.

W celu przeanalizowania potencjalnego wpływu temperatury na wartość efektywnego współczynnika dyfuzji D_e wykonana została seria pomiarów kinetyki nasycania węgla metanem przy zmianie ciśnienia metanu 0-1 bar w temperaturach: 278.15 K, 293.15 K, 308.15 K oraz 323.15 K dla próbki węgla Pniówek 1. Każdorazowo pomiar poprzedzony był odgazowaniem próbki w temperaturze 353.15 K trwającym 24 h. Bezpośrednie wyniki pomiarów znajdują się na wykresie 6. Już pobieżna analiza zarejestrowanych przebiegów wskazuje, iż w wyższych temperaturach proces nasycania węgla metanem kończy się znacznie szybciej, niż dla temperatur niższych. Na podstawie kinetyk nasycania węgla metanem określone zostały wartości efektywnego współczynnika dyfuzji dla poszczególnych temperatur. W analizie wykorzystany został uniporowy model dyfuzji gazu sorbującego w ciele porowatym oraz jego rozwiązanie podane przez Timofejewa (Timofejew, 1967). Tabela 3 zawiera wartości czasów połówkowych oraz odpowiadające im wartości efektywnego współczynnika dyfuzji.

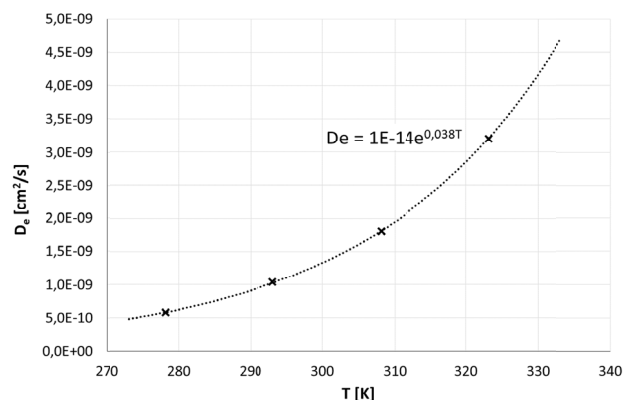
Tab. 3. Wartości efektywnego współczynnika dyfuzji dla różnych temperatur

T [K]	$t_{1/2}$ [s]	D_e [cm ² /s]
323.15	1213	3.2E-09
308.15	2144	1.8E-09
293.15	3746	1.0E-09
278.15	6755	5.8E-10

Ilustracja graficzna zmienności efektywnego współczynnika dyfuzji w funkcji temperatury, wraz z „dopasowaną” krzywą eksponentylną znajduje się na rysunku 7. W zakresie przebadanych temperatur ($\Delta T = 45$ K), wartość efektywnego współczynnika dyfuzji dla badanego węgla wzrosła ponad pięciokrotnie.



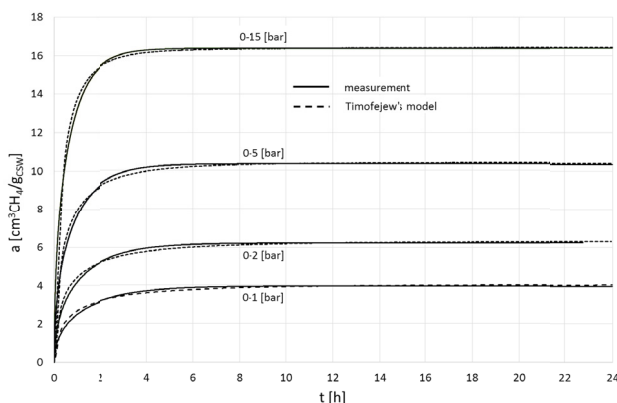
Rys. 6. Kinetyki nasycania próbek węgla metanem pod ciśnieniem 1 bar dla temperatur z zakresu 278.15-323.15 K



Rys. 7. Wartości efektywnego współczynnika dyfuzji dla przebadanych temperatur

5. Wpływ ciśnienia na wartość efektywnego współczynnika dyfuzji

Materiałem węglowym użytym w tej części badań była próbka węgla Pniówek 2. Przeanalizowanie wpływu wartości końcowego ciśnienia nasycania węgla metanem na efektywny współczynnik dyfuzji wymagało przeprowadzenia serii eksperymentów. Każda seria poprzedzona była odgazowaniem próbki węgla w temperaturze 353.15 K trwającym 24 h. Wartości ciśnień końcowych ustalone zostały na: 1, 2, 5, 15 bar, a temperatura prowadzenia obserwacji na 298.15 K. Bezpośrednie wyniki znajdują się na wykresie 8. Na podstawie kinetyk nasycania węgla metanem, korzystając z uniporowego modelu dyfuzji gazu sorbującego w ciele porowatym oraz jego rozwiązania podanego przez Timofejewa wyliczone zostały wartości efektywnego wskaźnika dyfuzji dla poszczególnych ciśnień metanu (Tab. 4).



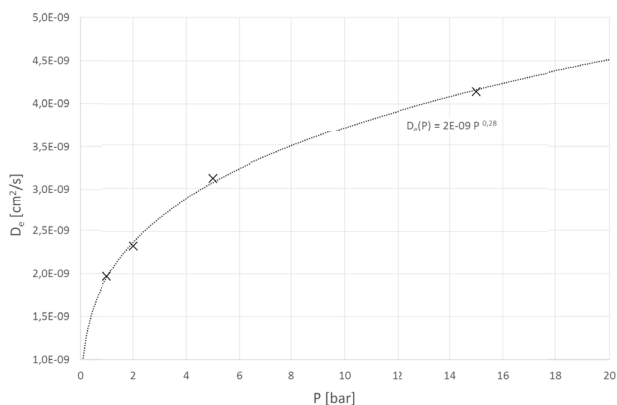
Rys. 8. Bezpośrednie wyniki rejestracji przebiegów nasycania węgla metanem dla różnych ciśnień nasycania

Tab. 4. Wartości efektywnego współczynnika dyfuzji w przebadanych ciśnieniach nasycania

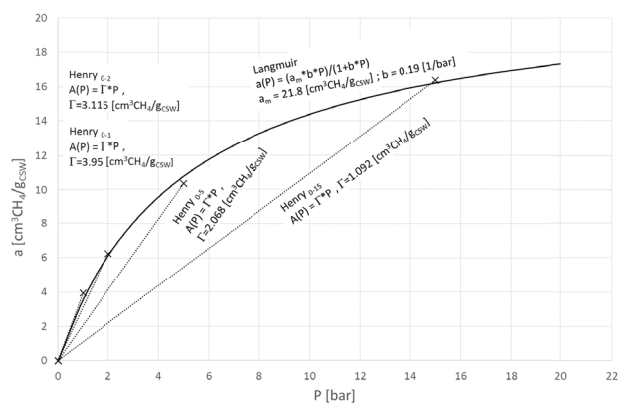
ΔP [bar]	$t_{1/2}$ [s]	D_e [cm ² /s]
0-1	1970	1.97E-09
0-2	1670	2.33E-09
0-5	1237	3.12E-09
0-15	939	4.14E-09

Ilustracja graficzne zmienności efektywnego współczynnika dyfuzji w funkcji ciśnienia nasycania węgla metanem, wraz z „dopasowaną” krzywą potęgową znajduje się na rysunku 9. W przebadanym zakresie ciśnień końcowych (1, 2, 5, 15 bar) zaobserwowano ponad dwukrotny wzrost wartości D_e .

Wykreślono także izotermę sorpcji dla badanego węgla (Rys. 10). Kształt izotermy przypomina krzywą eksperymentalną określającą zależność efektywnego współczynnika dyfuzji od końcowego ciśnienia nasycania węgla metanem.



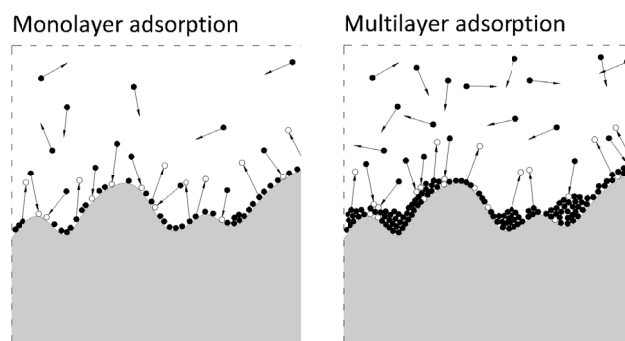
Rys. 9. Zmiany wartości efektywnego współczynnika dyfuzji w funkcji ciśnienia nasycenia węgla metanem



Rys. 10. Punkty sorpcyjne z dopasowaną izotermą Langmuira oraz izotermami Henry'ego

5. Dyskusja i wnioski

Przez sorpcję rozumie się zagęszczenie substancji na powierzchni porów ciała stałego na skutek działania przyciągających sił powierzchniowych – rysunek 11 (Day i Sakurovs, 2008; Weniger i in., 2010; Gawor i Skoczylas, 2014). Cząsteczka gazu znajdująca się w pewnej objętości ma trzy stopnie swobody w ruchu translacyjnym (przy zaniedbaniu ruchów oscylacyjnych i rotacyjnych).



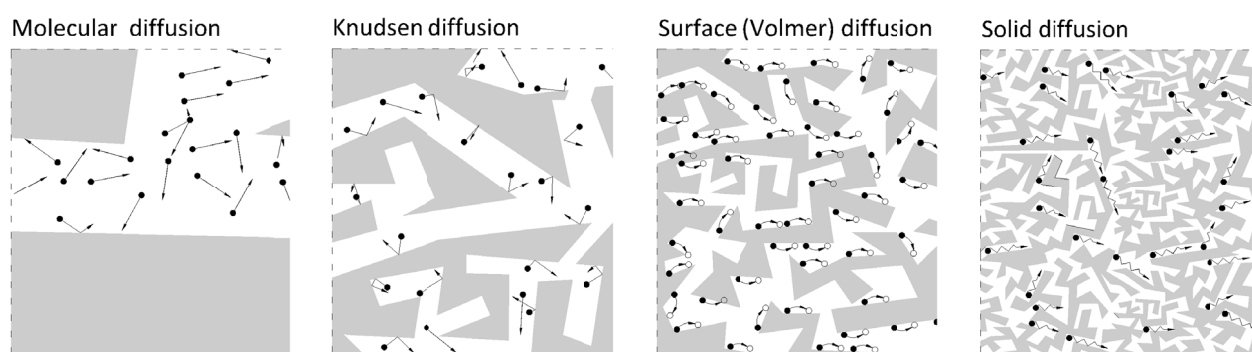
Rys. 11. Sorpcja/desorpcja jedno i wielowarstwowa

Po zaadsorbowaniu tej cząsteczki przez ciało stałe zmniejsza się ilość stopni swobody co najmniej o jeden. Zaadsorbowana cząsteczka może poruszać się po powierzchni ciała stałego, lub może zostać uwięziona w jednym miejscu, w dole potencjału oddziaływań. Wzrost temperatury gazu powoduje proporcjonalny przyrost średniej energii cząsteczek. Cząsteczki posiadające większą energię łatwiej pokonują powierzchniowe siły przyciągania, co w rezultacie przyczynia się do zmniejszenia pojemności sorpcyjnej.

Bardzo istotna z punktu widzenia analizy uzyskanych wyników wydaje wielkość zmian pojemności sorpcyjnych (zarówno maksymalnych, jak i przy ciśnieniu 1 bar) dla stosunkowo niewielkiego zakresu temperatur. Kluczowym staje się więc uwzględnienie temperatury przy interpretacji wyników pomiarów laboratoryjnych. Należy także rozważyć, czy z punktu widzenia analizy zjawisk zachodzących w układzie węgiel-gaz w eksploatowanych pokładach, korzystniejsze byłoby określanie parametrów sorpcyjnych w temperaturze odpowiadającej warunkom normalnym, czy też w temperaturze złożowej.

W złożonej i zróżnicowanej sieci porowej w obrębie ziarn sorbentu transport cząsteczek gazu daje się opisać jako złożenie kilku typów dyfuzji (King i Ertekin, 1989a, b; Harpalani i Schraufnagel, 1990a, b; Crosdale i in., 1998; Xiangchun i in., 2012). Dyfuzja molekularna (Rys. 12a.) zachodzi, gdy średnia droga swobodna cząsteczek gazu jest znacznie mniejsza od rozmiarów porów (Sercombea i in., 2007). Dla ciśnienia atmosferycznego i temperatury pokojowej przyjmuje się, iż dyfuzja tego typu odbywa się w porach większych niż 10^{-7} m. W przypadku większych ciśnień gazu rozszerza się zakres dyfuzji molekularnej ku

porom o mniejszych średnicach. W procesie transportu gazu istotną rolę odgrywają wzajemne zderzenia pomiędzy poszczególnymi cząsteczkami. Dyfuzja Knudsena (Rys. 12b.) zachodzi w przypadku, gdy średnia droga swobodna cząsteczek gazu jest większa od rozmiaru porów. Istotną rolę odgrywają zderzenia cząsteczek gazu ze ściankami porów. Ten rodzaj dyfuzji dotyczy porów mniejszych od 10^{-7} m. Dyfuzja powierzchniowa – Volmera (Rys. 12c.) występuje, gdy wzdłuż powierzchni ciała stałego istnieje gradient stężenia zaadsorbowanych cząsteczek gazu. Migracja gazu wzdłuż powierzchni ciała stałego możliwa jest dzięki niejednorodności energetycznej powierzchni. Transport gazu można w tym przypadku zobrazować jako przeskok cząsteczek z jednego miejsca adsorpcji w inne, bez odrywania się od powierzchni. Damköhler (Damköhler, 1935) przedstawił wyliczenia świadczące o tym, iż ten typ dyfuzji odgrywa główną rolę w przypadku gazów silnie sorbujących. Dyfuzja w ekstremalnie wąskich porach (Rys. 12d.) porównywalnych z rozmiarami cząsteczek gazu (dyfuzja w ciele stałym) dotyczy sytuacji, gdy średnica porów jest zbliżona do średnicy cząsteczek gazu. Cząsteczka gazu wnikająca do tak małych porów musi dysponować odpowiednią energią, aby możliwy był jej transport. Jest to tzw. dyfuzja aktywowana. Procesowi temu sprzyjają termiczne drgania sieci sorbentu (Gregg i Pope, 1959).



Rys. 12a. Dyfuzja molekularna

Rys. 12b. Dyfuzja Knudsena

Rys. 12c. Dyfuzja powierzchniowa Volmera

Rys. 12d. Dyfuzja w ekstremalnie wąskich porach

Z powyższej analizy fizycznych aspektów dyfuzji gazów w ciałach porowatych wynika, iż dla przebiegu poszczególnych typów dyfuzji istotnymi parametrami są: średnia droga swobodna cząsteczek gazu oraz termiczne drgania sieci sorbentu. Ciśnienie proporcjonalne jest do liczby cząsteczek w jednostce objętości, wraz z jego wzrostem maleje średnia droga swobodna. Wzrost temperatury powoduje natomiast wzrost średniej drogi swobodnej.

Wyniki rejestracji kinetyki nasycania węgla metanem przy zmianie ciśnienia 0-1 bar, dla temperatur: 278.15 K, 293.15 K, 308.15 K oraz 323.15 K, wskazują na silny wzrost wartości efektywnego współczynnika dyfuzji wraz ze wzrostem temperatury. Wartość D_e dla temperatury zbliżonej do złożowej dla krajowych pokładów węgla: 313 K (40°C) jest blisko 2.5 krotnie wyższa od wartości dla temperatury pokojowej: 293 K i około 6 krotnie wyższa od wartości odpowiadającej warunkom normalnym (273.15 K). Precyzyjne określenie warunków w jakich był prowadzony pomiar kinetyki nasycania próbki węglowej metanem, a w szczególności temperatury prowadzenia eksperymentu jest niezbędne, by porównywać i oceniać otrzymywane wyniki. Podobnie jak w przypadku pojemności sorpcyjnej, także i w ocenie wartości efektywnego współczynnika dyfuzji zasadnym wydaje się dyskusja nad temperaturą prowadzenia eksperymentu. Temperatura zbliżona do złożowej pozwala na łatwiejsze interpretowanie wyników w aspekcie ich wykorzystania w ocenie pewnych grup zagrożeń naturalnych związanych z obecnością i emisją metanu z węgla.

Osobnym zagadnieniem wydaje się być ocena wpływu ciśnienia gazu na wartość efektywnego współczynnika dyfuzji. Zarejestrowane przebiegi czasowe kinetyki saturacji metanem węgla oraz wyliczone wartości wskaźników dyfuzji dla stałej temperatury i zmiennych ciśnień wskazują na wzrost efektywnego wskaźnika dyfuzji wraz ze wzrostem ciśnienia nasycania. W zakresie ciśnień (1-15 bar) wzrost wartości efektywnego współczynnika dyfuzji był ponad dwukrotny. Teoretycznie wzrost ciśnienia powinien jednak obniżać wartość D_e , gdyż obniża średnią drogę swobodną cząsteczek gazu.

Na przeszkodzie do pełnej analizy zjawiska staje metoda określania wartości D_e . Zarówno Timofejew, jak i Crank (Crank, 1975), wychodząc z drugiego prawa Ficka w celu osiągnięcia analitycznego rozwiązania zaakceptowali założenie o liniowości izotermy sorpcji. Przyjmuje się, iż założenie to w przypadku sorpcji metanu na węglu kamiennym z dobrym przybliżeniem jest spełnione do wartości około 1 bar. Analizując wyższe ciśnienia staramy się opisać rzeczywisty proces nasycania próbki węglowej metanem, zastępując jednak rzeczywistą izotermę sorpcji liniową izotermą Henry'ego. Jak duże rozbieżności wprowadza takie działanie ilustruje rysunek 10, gdzie prócz izotermy Langmuira, poprawnie opisującej sorpcję metanu na węglu w analizowanym zakresie ciśnień, zaznaczono dla poszczególnych ciśnień liniowe izotermy Henry'ego. Próba ilościowej oceny zmienności wartości efektywnego współczynnika dyfuzji dla wyższych ciśnień wymagałaby więc numerycznego rozwiązania równania Ficka z uwzględnieniem np. izotermy Langmuira. Prace te będą kolejnym etapem badań nad opisem kinetyki saturacji węgla metanem.

Praca została wykonana w roku 2013 w ramach prac statutowych realizowanych w IMG PAN w Krakowie, finansowanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Literatura

- Beamish B.B., Gamson P.D., Johnson D.P., 1991. *Investigations of parameters influencing gas storage and release in Bowen Basin coals*. Coalseam Gas Research Institute Technical Report, Dept. of Earth Sciences, James Cook University of North Queensland, CGRI TR 91/4.
- Benham M.J., Ross D.K., 1989. *Experimental determination of adsorption-desorption isotherms by computer controlled gravimetric analysis*. Z. Phys. Chem. 25, 163-166.
- Ceglarska-Stefańska G., Brzóska K., 1998. *The effect of coal metamorphism on methane desorption*. Fuel 77, No 6, 645-648.
- Crank J., 1975. *The Mathematics of diffusion*. 2nd ed. Oxford Univ. Press, London. 414.
- Crosdale P.J., Beamish B.B., Valix M., 1998. *Coalbed methane sorption related to coal composition*. International Journal of Coal Geology 35, 147-158.
- Damköhler G.Z., Phijs. Chem. (Frankfurt/Main) A174, 222 (1935).
- Day S., Sakurovs R., Weir S., 2008. *Supercritical gas sorption on moist coals*. International Journal of Coal Geology, Vol. 74, Iss. 3-4, p. 203-214.
- Gawor M., Skoczylas N., 2014. *Sorption Rate of Carbon Dioxide on Coal*. Transport in Porous Media, Vol. 100, No. 3.
- Harpalani S., Schraufnagel R.A., 1990. *Shrinkage of coal matrix with release of gas and its impact on permeability of coal*. Fuel, Vol. 69, 551-556.
- He X., Song L., 2012. *Status and future tasks of coal mining safety in China*. Safety Science 50, 894-898.
- Kawęcka J., 1988. *Sorpcja gazów i par a właściwości polskich węgla kamiennych jako układów dyspersyjnych*. Zesz. Nauk. AGH, Chemia, z. 8 (in polish).
- King G.R., Ertekin T.M., 1989. *A survey of mathematical models related to methane production from coal seams*. Part II: Nonequilibrium sorption models. Coalbed Methane Symp. The Univ. of Alabama, Tuscaloosa, 139-155.
- Lama R.D., Bodziony J., 1996. *Outbursts of gas, coal and rock in underground coal mines*. Wollongong, N.S.W. : R.D. Lama, 499.
- Levine J.R., 1992. *Influences of coal composition on coal seam reservoir quality*. A review. Symp. Coalbed Methane Res. Dev., Vol. 1, Townsville.
- Levy S., Day K., 1997. *Methane capacities of Bowen Basin coals related to coal properties*. Fuel, 76, nr 9, 813-819.
- Młynarczuk M., Wierzbicki M., 2009. *Stereological and profilometry methods in detection of structural deformations in coal samples collected from the rock and outburst zone in the "Zofiówka" Colliery*, Arch. Min. Sci., Vol. 54, No 2, p. 189-201.
- Nodzeński A., Hołda S., 2001. *Isosteric heats of methane sorption on hard coals of different ranks at elevated pressures*. Arch. Min. Sci., Vol. 46, p. 481-490.
- Pillalamarry M., Harpalani S., Liu S., 2011. *Gas diffusion behavior of coal and its impact on production from coalbed methane reservoirs*. International Journal of Coal Geology 86, 342-348.
- Saghafi A., Faiz M. Roberts D., 2007. *CO₂ storage and gas diffusivity properties of coals from Sydney Basin*. Australia International Journal of Coal Geology, Vol. 70, Iss. 1-3, p. 40-254.
- Sakurovs R., Day S., Weir S., Duffy G., 2007. *Application of a modified Dubinin-Radushkevich equation to adsorption of gases by coals under supercritical conditions*. Energy Fuels 21, 992-7.

- Sercombea J., Vidala R., Galléb C., Adenota F., 2007. *Experimental study of gas diffusion in cement paste*. Cement and Concrete Research, Vol. 37, Iss. 4, p. 579-588.
- Skoczylas N., 2012. *Coal seam methane pressure as a parameter determining the level of the outburst risk – laboratory and in situ research*. Arch. Min. Sci., Vol. 57, No 4, p. 861-869.
- Szlązak N., Kubaczka C., 2002. *Impact of coal output concentration on methane emission to longwall faces*. Arch. Min. Sci., Vol. 57, No 1, p. 3-21.
- Timofejew D.P., 1967. *Adsorption kinetic*. Leipzig, 335 p.
- Wang L., Cheng Y., Ge C., Chen J., Li W., Zhou H., Hai-feng W., 2013. *Safety technologies for the excavation of coal and gas outburst-prone coal seams in deep shafts*. International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences 57, 24-33.
- Weniger P., Kalkreuth W., Busch A., Krooss B.M., 2010. *High-pressure methane and carbon dioxide sorption on coal and shale samples from the Paraná Basin, Brazil*, International Journal of Coal Geology, Vol. 84, Iss. 3–4, p. 190-205.
- Wierzbicki M., Młynarczuk M., 2006. *Microscopic analysis of structure of coal samples collected after an gas and coal outbursts in the gallery D-6, coal seam 409/4 in the „Zofiówka” coal mine (Upper Silesian Coal Basin)*. Arch. Min. Sci., Vol. 51, No 4, p. 577-588.
- Xiangchun Li, Baisheng Nie, Ruming Zhang, Leilei Chi, 2012. *Experiment of gas diffusion and its diffusion mechanism in coal*. International Journal of Mining Science and Technology, Vol. 22, Iss. 6, p. 885-889.
- Xu T., Tang C.A., Yang T.H., Zhu W.C., Liu J., 2006. *Numerical investigation of coal and gas outbursts in underground collieries*. International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences 43, 905-919.

The influence of temperature of the coal-methane system on sorption capacity of coal, taking into account the kinetics of sorption and diffusion processes

Abstract

This study summarises the results of research into the methane sorption of coal. The gravimetric method was applied in the tests using an IGA device. Variability of sorption isotherms at temperatures in the range 278-323K was given a major consideration. The variability of the effective diffusion coefficient was investigated in the temperature range 278-323K and in the conditions of various pressure changes (0-1-2-5-15 bar). The results reveal a significant decrease in the sorption capacity of coal with temperature. There is a 5-fold increase in the value of the effective diffusion coefficient in the investigated temperature range and under variable saturating pressures the difference would be 2-fold. Results clearly indicate that the effective diffusion coefficient should not be regarded as a material constant and its values are comparable only when related to the temperature and pressure levels.

Keywords: methane sorption, impact of temperature, diffusion