

Wpływ stopnia uwęglenia średnio zmetamorfizowanych węgli kamiennych na kinetykę sorpcji metanu

BARBARA DUTKA

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

Streszczenie

W ramach pracy wykonano badania kinetyki sorpcji metanu na próbkach węgla pochodzących z jednej z kopalń rejonu Jastrzębia. Badania obejmowały rejestrację przebiegów kinetyki sorpcji metanu metodą grawimetryczną, pod ciśnieniem 0.1 MPa i w temperaturze 25°C. Na podstawie otrzymanych krzywych kinetycznych wyznaczono czas połówkowy sorpcji $t_{0.5}$ oraz wyznaczono wartości efektywnego współczynnika dyfuzji D_e metanu w badanych węglach, które zmieniały się w zakresie od $0.8 \cdot 10^{-10}$ do $26.2 \cdot 10^{-10}$ cm²/s. Na podstawie pomiaru refleksyjności wityrnytu R_0 określono stopień uwęglenia próbek. Refleksyjność R_0 badanych próbek węglowych przyjmowała wartości od 0.98 do 1.25%. W oparciu o uzyskane wyniki określono wpływ stopnia uwęglenia na zmiany efektywnego współczynnika dyfuzji metanu. Otrzymano trend nieliniowy malejący, który wskazuje na zmniejszenie kinetyki sorpcji metanu w węglach o wyższym stopniu uwęglenia.

Słowa kluczowe: układ węgiel-metan, stopień uwęglenia, refleksyjność wityrnytu, kinetyka sorpcji, efektywny współczynnik dyfuzji

1. Wstęp

Węgiel kamienny jest naturalnym, mikroporowatym sorbentem węglowym powstałym w procesie metamorfizmu, charakteryzującym się złożoną strukturą, określaną jako struktura heterogenicznego kopolimeru [Milewska-Duda, 1993]. Pory węgla różnią się pod względem kształtu i wielkości, a porowata struktura węgla ulega zmianom wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia [Bukowska et al., 2012]. Mikropory węgla, mieszczące się w zakresie średnic od 0.5 nm do 1.0 nm, zapewniają bardzo dużą powierzchnię wewnętrzną o silnym powinowactwie do gazów takich jak: metan, etan i ditlenek węgla. W mikroporach deponowany jest sorbowany gaz. Układ makroporów, obejmujący sieć naturalnych szczelin, spełnia rolę porów transportowych. Ze względu na specyfikę budowy biporowatej, układ porów przejściowych (mezopory) praktycznie w węglu nie występuje [Krevelen, 1993], a znikomy ich udział charakteryzuje węgle o zawartości pierwiastka C w zakresie od 75 do 84% [Marecka, 1999].

Zjawiska akumulacji/uwalniania metanu przebiegające w złożonej strukturze sorbentu węglowego, wymagają analizy trzech zasadniczych procesów: filtracji, dyfuzji i sorpcji (desorpcji) właściwej. W przypadku ziarnistych próbek węglowych, czas trwania najwolniejszego z wymienionych powyżej procesów, czyli dyfuzji sorbatu w głąb mikroporowatej struktury węgla, decyduje o kinetyce procesów sorpcyjnych [Skoczylas i Topolnicki, 2016]. Analiza kinetyki akumulacji/uwalniania dostarcza niezbędnej wiedzy o strukturze porowatej węgla, jak również o zjawiskach związanych z obecnością gazów w pokładach.

Potrzeba zwiększania bezpieczeństwa w kopalniach węgla kamiennego uzasadnia prowadzenie wielokierunkowych badań mających na celu rozpoznanie jakości górotworu oraz określenie trendów zmian właściwości układu węgiel-metan w odniesieniu do zmieniających się warunków górniczo-geologicznych. Obok parametrów górniczych (metanonośność, wskaźnik intensywności desorpcji, ciśnienie złożowe), do opisu tego układu stosowane są parametry dodatkowe, które są wyznaczane w warunkach laboratoryjnych. Do parametrów tych należy efektywny współczynnik dyfuzji D_e , który określa kinetykę procesów sorpcyjnych. Jego wartość jest wyznaczana z modeli dyfuzji bazujących na opisie struktury porowatej węgla – modelu

uniporowego [Timofiejew, 1967; Crank, 1975; Charrière et al., 2010; Jian et al., 2012] oraz bidispersyjnego [Ruckenstein et al., 1971; Busch et al., 2004; Pan et al., 2010]. Istotny wpływ na wartość tego parametru ma ciśnienie i temperatura [Gawor et al., 1990; Charrière et al., 2010; Wierzbiński, 2013] oraz zawartość wilgoci [Xu et al., 2015]. Szeroki zakres zmienności wartości D_e pozwala różnicować węgle w aspekcie potencjalnego ryzyka metanowego oraz wyrzutami węgla i gazu w górnictwie, przez co stanowi uzupełnienie opinii rzeczoznawców w zakresie rozpoznania zagrożenia metanowego i wyrzutowego w kopalniach.

Proces uwęglania materii organicznej w znacznym stopniu kształtuje wielkość i stopień rozbudowy struktury porowatej węgla. Ma on decydujący wpływ na kinetykę procesów sorpcyjnych [Ceglarska-Stefańska i Brzóska, 1998; Laxminarayana i Crosdale, 2002] i wartość efektywnego współczynnika dyfuzji. Busch et al., (2004) pisali o efekcie zmniejszania się dyfuzyjności węgla wraz ze wzrostem stopnia uwęglania, ponieważ ze wzrostem uwęglania wzrasta też udział mikroporowatości w strukturze porowatej węgla. Twierdzono, że czas osiągnięcia równowagi sorpcyjnej dla węgla o niskim R_0 , jest dziesięciokrotnie krótszy niż w przypadku antracytu [Li et al., 2010]. Badania przeprowadzone przez Laxminarayana i Crosdale [2002] i Gruszkiewicza et al. [2009] potwierdziły rezultaty Busch'a et al. [2004]. Crosdale et al. [2008] wykazali natomiast, iż stopień uwęglania ma znacznie większy wpływ na kinetykę sorpcji metanu niż temperatura.

Celem niniejszej pracy jest uzupełnienie dostępnego opisu układu węgiel-metan o ocenę trendu zmian wartości efektywnego współczynnika dyfuzji metanu dla średnio zmetamorfizowanych próbek węgla, w związku ze zmianami stopnia ich uwęglania.

2. Kinetyka akumulacji i uwalniania metanu z węgla

Kinetyka procesu sorpcji/desorpcji metanu w węglu opisywana jest za pomocą efektywnego współczynnika dyfuzji D_e . Najczęściej stosowanym modelem fizycznym do oszacowania wartości efektywnego współczynnika dyfuzji jest model uniporowy, nawiązujący do II prawa dyfuzji Fick'a [Crank, 1975]:

$$\frac{\partial c(r,t)}{\partial t} = \frac{D}{1+K_H} \frac{\varepsilon}{k^2} \nabla^2 c(r,t) = D_e \nabla^2 c(r,t) \quad (1)$$

gdzie:

- D_e – efektywny współczynnik dyfuzji, m^2/s ,
- K_H – współczynnik liniowej izotermy Henry'ego, $m^3/(g \cdot MPa)$,
- ε – porowatość, -,
- k – współczynnik charakteryzujący strukturę porowatą, -,
- r – odległość od środka ziarna, m.

Rozwiązaniem modelu uniporowego (1), w rezultacie przyjęcia licznych założeń i uproszczeń, jest równanie (2), które dla sorpcji przyjmuje następującą postać [Timofiejew, 1967; Crank, 1975]:

$$\gamma = \frac{a(t)}{a_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2}{R_z^2} \cdot D_e t\right) \right] \quad (2)$$

gdzie:

- γ – względna ilość zasorbowanego gazu, -,
- $a(t)$ – zawartość gazu zasorbowanego w chwili t , m^3/Mg ,
- a_∞ – całkowita zawartość gazu zdeponowanego w węglu, m^3/Mg ,
- R_z – promień zastępczy ziarna dla próbki o wymiarach średnic ziarn od d_1 do d_2 :

$$R_z = \frac{1}{2} \sqrt[3]{\frac{2 \cdot d_1^2 \cdot d_2^2}{d_1 + d_2}} \quad (3)$$

Wzór (2) umożliwia wyznaczenie wartości efektywnego współczynnika dyfuzji D_e na drodze pomiaru ilości zasorbowanego gazu a . Zgodnie z założeniami modelu uniporowego, pomiar taki należy przeprowadzić w warunkach izotermicznych i izobarycznych, w zakresie ciśnień odpowiadających prostoliniowemu odcinkowi izotermy (nasywanie od próżni do ciśnienia 0.1 MPa dla sorpcji lub uwalnianie od ciśnienia 0.1 MPa do próżni dla desorpcji).

Rozwiązując równanie (2) dla czasu t , w którym ilość gazu zasorbowanego stanowi połowę ilości końcowej, czyli $\frac{a(t)}{a_\infty} = 0.5$ otrzymamy wówczas wzór Timofiejew'a [1967]:

$$D_e = \frac{0.308 R_z^2}{\pi^2 t_{0.5}} \quad (4)$$

gdzie: $t_{0.5}$ – czas potrzebny do osiągnięcia względnej ilości zasorbowanej $\gamma = 0.5$, s.

Wzór Timofiejew'a pozwala na wyliczenie wartości D_e na podstawie tzw. czasu połówkowego $t_{0.5}$, w którym ilość zasorbowanego gazu stanowi połowę ilości wynikającej z całkowitego nasycenia próbki ($\gamma = 0.5a_{1bar}$) oraz wartości promienia zastępczego R_z (3), który dla zastosowanej klasy ziarnowej 0.125÷0.160 mm, wynosi $R = 0.007$ cm.

3. Część badawcza

3.1. Charakterystyka materiału badawczego

Badania opisane w artykule zostały przeprowadzone na 24 próbkach węgla pobranych z różnych pokładów zalegających na obszarze górniczym Kopalni Węgla Kamiennego „Borynia-Zofiówka-Jastrzębie” Ruch Zofiówka, zlokalizowanej w Górnośląskim Zagłębiu Węglowym (GZW). Próby węgla do badań pobrano ze wszystkich, dostępnych w roku 2014 pokładów, w których w latach 2007-2014 prowadzono roboty górnicze. Rozdrobniony materiał węglowy poddano procesowi homogenizacji i przesiano w zależności od przeznaczenia.

Wykonano analizę techniczną badanych węgla polegającą na oznaczeniu zawartości części lotnych V^{daf} , wilgoci całkowitej W^a i popiołu A^a . Posłużono się metodą wagową, stosując procedury zawarte w polskich normach dotyczących badania paliw stałych i węgla kamiennego.

Przeprowadzono również analizę mikroskopową próbek węgla, polegającą na ocenie stopnia uwęglenia tych utworów na podstawie pomiaru refleksyjności wityrynit R_0 . Pomiar refleksyjności przeprowadzono na pozbawionych zanieczyszczeń i wtrąceń fragmentach macerału z grupy wityrynit – kolotelinitu (PN-ISO 7404-2:2005, PN-ISO 7404-3:2001 oraz PN-ISO 7404-5:2002). Do analizy mikroskopowej przeznaczono materiał o klasie ziarnowej 0.5÷1.0 mm.

W tabeli 1 zestawiono wyniki analizy technicznej oraz refleksyjność wityrynit dla badanych próbek. Próbki ponumerowano w kolejności zgodnej ze wzrastającą wartością współczynnika refleksyjności wityrynit.

Tab. 1. Analiza techniczna oraz refleksyjność wityrynit badanych węgla

Próbka	V^{daf} , %	A^a , %	W^a , %	R_0 , %	Próbka	V^{daf} , %	A^a , %	W^a , %	R_0 , %
1	24,78	6,00	1,84	0,977	13	19,89	6,73	1,28	1,090
2	22,33	15,68	1,16	1,014	14	20,79	7,54	1,57	1,098
3	28,45	10,19	1,36	1,022	15	23,25	6,31	1,13	1,108
4	20,58	11,57	1,19	1,036	16	19,34	21,61	0,82	1,123
5	27,84	2,58	1,95	1,046	17	19,17	9,57	1,00	1,129
6	25,29	5,01	2,09	1,050	18	18,35	3,49	1,31	1,138
7	20,92	2,69	1,59	1,061	19	18,33	12,25	1,39	1,138
8	16,54	8,02	1,32	1,061	20	21,44	8,76	1,08	1,153
9	29,08	20,20	1,12	1,062	21	17,40	4,38	1,06	1,160
10	20,20	5,56	0,88	1,071	22	25,01	10,27	0,92	1,163
11	19,42	11,77	1,39	1,071	23	18,71	4,28	1,62	1,185
12	17,81	8,78	1,44	1,085	24	13,82	6,48	1,15	1,247

3.2. Metoda pomiaru kinetyki sorpcji

Celem badań sorpcyjnych był pomiar kinetyki sorpcji metanu w temperaturze 25°C (298 K), w warunkach stałego ciśnienia sorbatu, które wynosiło 0.1 MPa. Do badań przeznaczono próbki węgla o klasie ziarnowej 0.125÷0.160 mm (0.5 g), pozbawione wilgoci (suszenie w 353 K).

Pomiary sorpcyjne zostały przeprowadzone metodą grawimetryczną [Benham i Ross, 1989], przy zastosowaniu analizatora sorpcji IGA-001 (*Intelligent Gravimetric Analyser*) firmy Hiden Isochema. W metodzie grawimetrycznej ilość zasorbowanego gazu wyznaczana jest w sposób bezpośredni, na podstawie przyrostu masy badanego sorbentu, po wprowadzeniu do układu gazowego sorbatu. Masę sorbowanego gazu można śledzić w funkcji ciśnienia równowagowego dla określenia izoterm sorpcji, jak również w funkcji czasu celem analizy kinetycznych aspektów procesu sorpcji.

Procedura pomiaru kinetyki sorpcji metanu składała się z następujących etapów:

- umieszczenie naważki węgla na szalce w komorze pomiarowej,
- odgazowanie próbki węgla w temperaturze 353 K do ciśnienia około 10^{-4} Pa,
- nasywanie próbki metanem pod ciśnieniem $p = 0.1$ MPa w temperaturze 298 K do stanu równowagi sorpcyjnej,
- odgazowanie próbki do ciśnienia atmosferycznego.

Badanie próbek węglowych o klasie ziarnowej $0.125 \div 0.160$ mm, skutkowało czasem oczekiwania na stan równowagi sorpcyjnej wynoszącym w temperaturze pomiaru, od 6 do 30 h.

W wyniku pomiaru uzyskano zestaw wyników niezbędnych do określenia kinetycznych właściwości węgla (efektywny współczynnik dyfuzji D_e). Uzyskane wartości przeliczono na warunki standardowe i czystą substancją węglową.

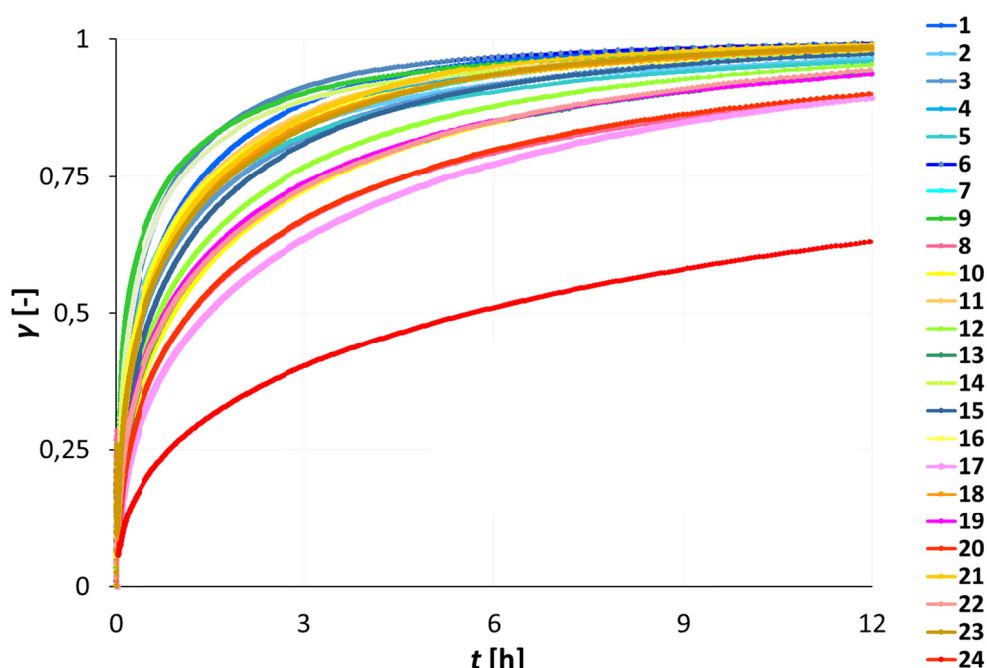
4. Wyniki badań i dyskusja

4.1. Stopień uwęglenia

Refleksyjność R_0 badanych próbek węglowych, przyjmowała wartości od 0.98 do 1.25% (Tab. 1). Według standardów międzynarodowych, zakres zmierzonych refleksyjności obejmował przedział metamorfizmu charakterystyczny dla węgla o średnim stopniu uwęglenia (*medium rank coal*) typ B i C [UN-ECE, 1998]. Według klasyfikacji polskiej, badane węgle należy zaklasyfikować do węgla meta- i ortokoksowych [Stach et al., 1982].

4.2. Kinetyka sorpcji metanu dla węgla pochodzących z różnych pokładów

Na rysunku 1 zestawiono kinetyki sorpcji metanu pod ciśnieniem $p = 0.1$ MPa wyznaczone dla badanych próbek. Kinetyki reprezentują zmiany stopnia zapelnienia sorpcyjnego γ w funkcji czasu. Normali-



Rys. 1. Kinetyki sorpcji metanu w temperaturze laboratoryjnej 298 K (pierwsze 12 godzin procesu sorpcji)

zacja przebiegu kinetyk do przedziału [0,1] umożliwia porównanie kilku krzywych oraz ich dalszą analizę. Przedstawione na rysunku 1 kinetyki obejmują pierwsze 12 godzin procesu nasycania, w których różnice pomiędzy poszczególnymi przebiegami są dobrze widoczne.

Jak widać z rysunku 1, proces sorpcji dla próbek węgla pobranych z różnych pokładów wymaga różnego czasu oczekiwania na stan równowagi sorpcyjnej. Czas ten wynosi od 12 do 30 h.

Poddając analizie ułożenie krzywych kinetycznych, można zauważyć, że układają się one według pewnego schematu, wskazując na obniżenie kinetyki procesu sorpcji w próbkach o wyższej refleksyjności. Przy zachowaniu stałej temperatury pomiaru, wydłużenie czasu sorpcji następuje w kierunku pokładów starszych, bardziej uwęglonych.

4.3. Wpływ stopnia uwęglenia na kinetykę sorpcji metanu i wartość efektywnego współczynnika dyfuzji

Kinetyki sorpcji metanu pod ciśnieniem $p = 0.1$ MPa posłużyły do określenia wartości efektywnego współczynnika dyfuzji D_e dla poszczególnych próbek węglowych. Jako podstawę do obliczeń, zastosowano uniporowy model dyfuzji metanu w ziarnistej próbce węglowej oraz rozwiązanie tego modelu podane przez Timofiejew'a (1967) (wzór 2).

W tabeli 2 zestawiono wartości czasu połówkowego $t_{0,5}$ oraz efektywnych współczynników dyfuzji dla węgla z różnych pokładów ($0.98\% < R_0 < 1.25\%$). Czasy połówkowe $t_{0,5}$ w temperaturze laboratoryjnej zmieniają się w przedziale wartości od 593 s do 20 464 s. Wartości efektywnego współczynnika dyfuzji D_e , dla podanych czasów połówkowych, zawierają się w zakresie od $0.8 \cdot 10^{-10}$ do $26.2 \cdot 10^{-10}$ cm²/s. Zakres ten, obejmujący dwa rzędy wielkości pokazuje, że węgle średnio zmetamorfizowane z rejonu Jastrzębia charakteryzuje odmienna struktura wewnętrzna, którą prawdopodobnie można powiązać ze stopniem uwęglenia (wartość refleksyjności wityritu).

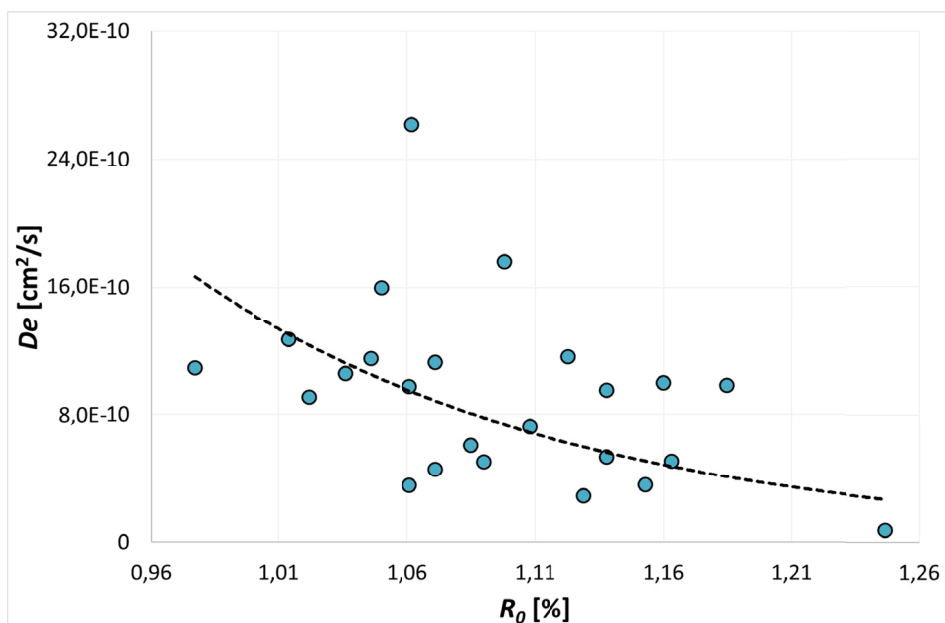
Tab. 2. Czasy połówkowe sorpcji $t_{0,5}$ oraz wartości efektywnego współczynnika dyfuzji D_e

Nr próbki	$t_{0,5}$ [s]	D_e [cm ² /s]	Nr próbki	$t_{0,5}$ [s]	D_e [cm ² /s]
1	1424	10.9E-10	13	3082	5.0E-10
2	1224	12.7E-10	14	882	17.6E-10
3	1711	9.1E-10	15	2143	7.3E-10
4	1473	10.5E-10	16	1339	11.6E-10
5	1354	11.5E-10	17	5325	2.9E-10
6	971	16.0E-10	18	1632	9.5E-10
7	1596	9.7E-10	19	2901	5.4E-10
8	4373	3.6E-10	20	4325	3.6E-10
9	593	26.2E-10	21	1557	101.0E-10
10	3390	4.6E-10	22	3048	5.1E-10
11	1378	11.3E-10	23	1583	9.8E-10
12	2559	6.1E-10	24	20464	0.80E-10

Na rysunku 2 przedstawiono wpływ stopnia uwęglenia badanych próbek na zmiany efektywnego współczynnika dyfuzji metanu w węglu.

Jak wynika z rysunku 2, wzrost stopnia uwęglenia w zakresie analizowanych refleksyjności powoduje obniżenie wartości efektywnego współczynnika dyfuzji D_e . Na podstawie otrzymanego trendu można ocenić, że wynikiem wzrostu uwęglenia od 0.98 do 1.25% będzie około 20-krotne zmniejszenie wartości efektywnego współczynnika dyfuzji metanu w węglu. W zakresie refleksyjności charakterystycznym dla węgla średnio zmetamorfizowanych, procesy sorpcyjno-dyfuzyjne dla próbek o wyższej wartości refleksyjności R_0 będą przebiegać wolniej, niż w przypadku próbek o niższej wartości refleksyjności.

Otrzymane rezultaty są zgodne z obserwacjami zawartymi w pracach innych badaczy m.in. Laxminarayana i Crosdale (2002), Busch et al. [2004], Gruszkiewicza et al. [2009] oraz Li et al. [2010]. Proces uwęglenia materii organicznej w znacznym stopniu kształtuje stopień rozbudowy struktury porowatej węgla, a przez to wpływa na kinetykę procesów sorpcyjnych [Ceglarska-Stefańska i Brzóska, 1998; Laxminarayana i Crosdale, 2002]. Wynikiem zaawansowania procesów naturalnego uwęglenia jest wzrost uporządkowania struktury węglowej oraz zwiększenie obszarów mikro- i submikroporowatości. Zmiany te powodują utrudnioną penetrację struktury węglowej przez cząsteczki par i gazów [Zarębska i Dudzińska, 2008].



Rys. 2. Wpływ stopnia uwęglenia na wartość efektywnego współczynnika dyfuzji metanu w temperaturze 298 K

5. Podsumowanie i wnioski

Przedstawiona praca miała na celu określenie wpływu stopnia uwęglenia na przebieg kinetyki sorpcji metanu oraz wartość efektywnego współczynnika dyfuzji D_e . Analizowano węgle pochodzące z rejonu Jastrzębia, z pokładów należących do obszaru górniczego kopalni „Borynia-Zofiówka-Jastrzębie” Ruch Zofiówka. Próbkki należały do węgla średnio zmetamorfizowanych o refleksyjności w zakresie R_0 od 0.98 do 1.25%.

W wyniku przeprowadzonych badań uzyskano następujące rezultaty:

- wartość efektywnego współczynnika dyfuzji D_e dla badanych węgla zmienia się w zakresie od $0.8 \cdot 10^{-10}$ do $26.2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$,
- w stałej temperaturze, wzrost stopnia uwęglenia skutkuje zmniejszeniem dyfuzyjności węgla, przez co procesy sorpcyjno-dyfuzyjne dla węgla o wyższej refleksyjności przebiegają wolniej,
- trend zmian wartości efektywnego współczynnika dyfuzji ze wzrostem stopnia uwęglenia ma charakter krzywej malejącej, która opisuje zmniejszanie kinetyki sorpcji metanu do pewnej wartości granicznej,
- proces uwęglenia w znacznym stopniu decyduje o kinetyce sorpcji metanu.

Praca została wykonana w roku 2016 w ramach prac statutowych realizowanych w Instytucie Mechaniki Górniczej Polskiej Akademii Nauk w Krakowie, finansowanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Literatura

- Benham M.J., Ross D.K., 1989: *Experimental determination of absorption-desorption isotherms by computer controlled gravimetric analysis*. Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge 25, Pages 163-166.
- Bukowska M., Sanetra U., Wadas M., 2012: *Chronostratigraphic and Depth Variability of Porosity and Strength of Hard Coals in the Upper Silesian Basin*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi 28 (4), Pages 151-166.
- Busch A., Gensterblum Y., Krooss B.M., Littke R., 2004: *Methane and carbon dioxide adsorption-diffusion experiments on coal: upscaling and modeling*. International Journal of Coal Geology 60 (2-4), Pages 151-168.
- Ceglarska-Stefańska G., Brzóska K., 1998: *The effect of coal metamorphism on methane desorption*. Fuel 77, No 6, Pages 645-648.
- Charrière D., Pokryszka Z., Behra P., 2010: *Effect of pressure and temperature on diffusion of CO_2 and CH_4 into coal from the Lorraine basin (France)*. International Journal of Coal Geology 81, Pages 373-80.
- Crank J., 1975: *The Mathematics of diffusion*. 2nd edition. Oxford.

- 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, Pages 166-174.
- Gawor M., Rysz J., Smolarski A., 1990: *Wyznaczanie współczynnika dyfuzji i szybkości desorpcji dwutlenku węgla w węglach kamiennych skłonnych do wyrzutu*. W: *Górotwór jako ośrodek wielofazowy – wyrzuty skalno-gazowe*, tom II pod red. J. Litwiniszyna, Wydawnictwo AGH, Kraków, s. 399-410.
- Gruszkiewicz M.S., Naney M.T., Blencoe J.G., Cole D.R., Pashin J.C., Carroll R.E., 2009: *Adsorption kinetics of CO₂, CH₄, and their equimolar mixture on coal from the Black Warrior Basin, West-Central Alabama*. International Journal of Coal Geology 77 (1-2), Pages 23-33.
- Jian X., Guan P., Zhang W., 2012: *Carbon dioxide adsorption and diffusion in coals: experimental investigation and modeling*. Sci. China Earth Sci. 55 (4), Pages 633-643.
- Krevelen D.W. Van, 1993: *Coal-Typology-Physics-Chemistry-Constitution*. Elsevier, Amsterdam.
- Laxminarayana C., Crosdale P.J., 2002: *Controls on methane adsorption capacity of Indian coals*. AAPG Bulletin 86 (2), Pages 201-212.
- Li D., Liu Q., Weniger P., Gensterblum Y., Busch A., Krooss B.M., 2010: *High-pressure adsorption isotherms and adsorption kinetics of CH₄ and CO₂ on coals*. Fuel 89 (3), Pages 569-580.
- Marecka A.: 1999: *Kinetyka adsorpcji CO₂ i CH₄ na węglach kamiennych z Dolnośląskiego Zagłębia Węglowego*, praca doktorska, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków.
- Milewska-Duda J., 1993: *The coal – sorbate system in the light of the theory of polymer solutions*. Fuel 72, Pages 419-425.
- Pan Z., Connell L.D., Camilleri M., Connelly L., 2010: *Effects of matrix moisture on gas diffusion and flow in coal*. Fuel 89 (1), Pages 3207-3217.
- Ruckenstein E., Vaidyanathan A.S., Youngquist G.R., 1971: *Adsorption by solids with bidisperse pore structures*. Chemical Engineering Science 26, Pages 1305-1318.
- Skoczylas N., Topolnicki J., 2016: *The coal-gas system – the effective diffusion coefficient*. International Journal of Oil, Gas and Coal Technology 12 (4) Pages 412-424.
- Stach E., Mackowsky M.-Th., Teichmüller M., Taylor G.H., Chandra D., Teichmüller R., 1982: *Stach's Textbook of Coal Petrology*. Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart.
- Tomofejew D.P., 1967: *Adsorptionskinetik*. Lipsk VEB.
- UN-ECE, 1998: *International Classification of In-Seam Coals*. ECE UN Geneva. UN (New York).
- Wierzbicki M., 2013: *Changes in the adsorption/diffusion kinetics of a coal-methane system caused by different temperatures and pressures*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi 29 (4) Pages 155-168.
- Xu H., Tang D., Zhao J., Li S., Tao S., 2015: *A new laboratory method for accurate measurement of the methane diffusion coefficient and its influencing factors in the coal matrix*. Fuel 158, Pages 239-247.
- Zarębska K., Dudzińska A., 2008: *Możliwości magazynowania CO₂ w pokładach węgla kamiennych – weryfikacja danych eksperymentalnych*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi 24 (3/3), Pages 347-355.

Effect of degree of coalification of medium-metamorphosed hard coals on the kinetics of methane sorption

Abstract

The paper deals with studies on the kinetics of methane sorption on coal samples collected from one of the mines in the Jastrzębie region. The studies included the recordings of the sorption kinetics performed by gravimetric method at methane pressure of 0.1 MPa and temperature of 25°C. Based on the obtained kinetic curves, the half-sorption time $t_{0,5}$ and the values of the effective diffusion coefficient D_e of methane in the coal samples were determined. At constant temperature, D_e values varied from $0.8 \cdot 10^{-10}$ to $26.2 \cdot 10^{-10}$ cm²/s. Vitrinite reflectance R_0 was measured to obtain the degree of coalification. The reflectance R_0 of the studied coal samples was from 0.98 to 1.25%. Based on the obtained results, the impact of the degree of coalification on changes in the effective methane diffusion coefficient was determined. As a result, a non-linear decrease trend was obtained, which indicates a decrease in the kinetics of methane sorption in coals with a higher degree of coalification.

Keywords: coal-methane system, degree of coalification, vitrinite reflectance, sorption kinetics, effective diffusion coefficient