

# Sorpcja wymienna CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> na węglu kamiennym poddanym obciążeniu okólnemu – analiza zagadnienia

NORBERT SKOCZYLAS, MATEUSZ KUDASIK

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

## Streszczenie

W artykule przeprowadzono szczegółową analizę literaturową zagadnienia sorpcji wymiennej CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> na węglu kamiennym oraz sorpcji na węglu poddanym obciążeniu okólnemu. Tematyka badań sorpcji wymiennej CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> oraz sorpcji w warunkach obciążania sorbentu, jako dwa oddzielne kierunki badań, są stosunkowo dobrze rozpoznane i ciągle realizowane na całym świecie. Połączenie obu kierunków badań, a więc temat sorpcji wymiennej CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> w warunkach obciążania okólnego sorbentu węglowego, jest zagadnieniem zupełnie nierozpoznanym. Głównymi przyczynami braku badań nad zjawiskiem sorpcji wymiennej w warunkach obciążenia okólnego sorbentu, są ogromne trudności metrologiczne. Próba szczegółowego rozpoznania zagadnienia sorpcji wymiennej CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> na węglu kamiennym poddanym obciążeniu okólnemu podjęta zostanie w Instytucie Mechaniki Górotworu Polskiej Akademii Nauk.

**Słowa kluczowe:** sorpcja wymienna CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, węgiel kamienny, obciążenie okólne

## 1. Wstęp

Węgiel kamienny jako sorbent, pomimo swojej złożonej natury jest dobrze rozpoznany. Literatura szeroko opisuje zmienność jego parametrów sorpcyjnych względem podstawowych sorbatów gazowych. Rozpoznany jest wpływ temperatury, wilgoci oraz innych parametrów na pojemności sorpcyjne układu oraz aspekty kinetyczne, związane z transportem gazu. Od wielu lat rozwija się także obszar badań związanych z sorpcją konkurencyjną CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, jako efekt koncepcji podziemnego składowania CO<sub>2</sub> z odzyskiem CH<sub>4</sub> w pozabilansowych pokładach węgla (technologia ECBM).

Obszar niezmiernie istotny dla wielu badaczy, lecz znacznie mniej rozpoznany dotyczy wpływu obciążenia okólnego węgla na jego właściwości sorpcyjne. Znane są badania dotyczące zmian parametrów sorpcyjnych próbki obciążonej. Rozpoznane są także zagadnienia związane z pęcznieniem węgla w trakcie procesów sorpcyjnych. Jednak ilość badań dotyczących sorpcji na węglu w stanie kontrolowanego obciążenia okólnego jest niewielka. Mnogość zależności, które w trakcie eksperymentów sorpcyjnych w stanie obciążenia okólnego mogą zostać zarówno zaobserwowane, jak i oszacowane ilościowo to brakujące ogniwo szeroko pojętych badań układu węgiel-gaz. Całkowicie unikatowa na skalę światową jest próba opisanie układu skała-gaz w trakcie sorpcji wymiennej CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> w warunkach obciążenia okólnego.

## 2. Sorpcja gazu na węglu poddanym obciążeniu okólnemu

Zjawiska sorpcji zachodzące w układzie ciało stałe-gaz związane są ściśle ze strukturą porowatą sorbentów. Węgiel kamienny jest sorbentem, którego pory tworzą rozległą i nieregularną sieć [Kawęcka, 1988; Kreiner i Żyła, 2006]. Udział makro i mezoporów w węglu jest niewielki, a pory te odgrywają główną rolę w procesach migracji gazów [Clarkson i Bustin, 1999; Mastalerz i in., 2004]. Znaczący udział w budowie porowatej węgla mają mikro i submikropory, które stanowią ponad 90% całkowitej przestrzeni porowej w węglu. Submikropory są elastyczne, mają wymiary porównywalne do wymiarów pojedynczych cząsteczek

sorbatu. Dyfuzja gazu w przestrzeni submikroporów wymaga pokonania znacznej bariery energetycznej, niezbędnej do rozsunięcia ich ścianek [Żyła, 2000].

Pojemność sorpcyjna węgla jest parametrem ujmującym ilościowo zdolność sorpcyjną węgla. Odnosi się ona zawsze do określonych warunków ciśnienia i temperatury układu węgiel-gaz, pozostającego w równowadze sorpcyjnej. W stanie równowagi sorpcyjnej układu węgiel-gaz około 95-98% stanowi gaz związany sorpcyjnie na powierzchni węgla, a resztę gaz wolny [Gray, 1998; Liu i in., 2016]. Z szeregu badań naukowych wynika, iż obok warunków termodynamicznych, na pojemność sorpcyjną węgla mogą mieć wpływ takie właściwości jak: stopień uwęglenia, skład macerałowy, rodzaj sorbowanego gazu oraz obecność innych sorbatów (w szczególności wilgoci) [Czapliński, 1994]. Jednym z istotnych parametrów, choć często pomijanym, mogącym mieć wpływ na pojemność sorpcyjną węgla, jest również obciążenie, którym jest poddawany. Ilość badań nad rozpoznaniem wpływu obciążenia okólnego na sorpcję gazu w sorbencie węglowym jest niewielka. Stąd rodzi się pytanie, w jaki sposób sorbent węglowy nasycony gazem sorbującym zareaguje na wywarcie na niego obciążenia okólnego. Zagadnienie to jest o tyle interesujące, iż węgiel kamienny posiada rozwiniętą strukturę porowatą, a sorpcja gazu prowadzi do zmian tej struktury, wywołanej między innymi naprężeniem sorpcyjnym i pęcznieniem [Larsen, 2004; Karacan, 2007; Zarebska i Ceglarska-Stefańska, 2008; Day i in., 2012; Zhang i in., 2016; Han i in., 2017; Zang i Wang, 2017]. Pęcznienie węgla towarzyszy procesom sorpcyjnym [Walker, 1988; Reucroft i Patel, 1983; Reucroft i Patel, 1986; Reucroft i Sethuraman, 1987; Larsen, 2004; Baran i in., 2015; Czerw i in., 2016; Czerw i in., 2017], a kurczenie węgla procesom deorpcyjnym [Siriwardane i in., 2009; Czerw, 2011]. Ilość dostępnych badań relacji pęcznienie-sorpcja na węglu poddanym obciążeniu jest stosunkowo niewielka. Z nielicznych, dostępnych prac wynika, że obciążenie węgla ogranicza proces jego sorpcyjnego pęcznienia [Karacan, 2007; Pone i in., 2010; Majewska i in., 2013; Liu i in., 2016].

Zdecydowana większość badań sorpcyjnych na węglu prowadzona jest na ziarnistych próbkach, wolnych od obciążeń. W warunkach naturalnych, węgiel kamienny występuje w pokładach na znacznych głębokościach, często przekraczających tysiąc metrów. W warunkach takich węgiel obciążony jest ciśnieniem geostatycznym, zależnym od gęstości skał nadkładu i głębokości zalegania. Stąd też, w warunkach naturalnych pojemność sorpcyjna węgla obciążonego ciśnieniem geostatycznym może znacznie różnić się od pojemności sorpcyjnej węgla wolnego od obciążeń, wyznaczanej w warunkach laboratoryjnych. Wiedza na temat relacji pomiędzy obciążeniem, sorpcją gazu i właściwościami odkształceniowymi węgla jest niewielka. Jednym z powodów, dla których badania tej relacji należą do rzadkości mogą być trudności techniczne wynikające z bilansowania sorpcji gazu w warunkach obciążenia próbki odpowiadającego warunkom *in situ*. Dostępne badania skupiają się wokół ogólnego założenia, że wywarcie obciążenia okólnego na próbkę zmniejsza jej zdolność sorpcyjną.

W pracy [Pone i in., 2009a] autorzy zbadali zdolność sorpcyjną węgla kamiennego względem  $\text{CH}_4$  w stanie wolnym od obciążeń oraz z stanie obciążenia okólnego o wartości 6.9 MPa i 13.8 MPa. Przy ciśnieniu  $\text{CH}_4$  wynoszącym 3.8 MPa pojemność sorpcyjna badanej próbki węglowej, w postaci cylindrycznego rdzenia o średnicy 25 mm, zmniejszyła się odpowiednio o 85% i 91% w wyniku wywierania na nią obciążenia okólnego. Podobną redukcję pojemności sorpcyjnej na poziomie 80% względem  $\text{CO}_2$  wykazał z w swoich badaniach autor pracy [Hile, 2006], porównując wyniki dla nieobciążonej, ziarnistej próbki węglowej, z wynikami uzyskanymi na rdzeniu węgla, obciążonym ciśnieniem okólnym 17 MPa. Analogiczny efekt redukcji pojemności sorpcyjnej wywołanej obciążeniem okólnym zaobserwowany był również w pracach [Czapliński i in., 1986; Jikich i in., 2009; Pone i in., 2009b; Wang i in., 2010; Hol i in., 2011; Liu i in., 2016].

Jako główne przyczyny redukcji pojemności sorpcyjnej wywołanej wywieraniem na węgiel obciążenia, większość autorów tłumaczy między innymi:

- zmianami właściwości strukturalnych wywołanych sorpcją i obciążeniem,
- ograniczeniem dostępności powierzchni właściwej,
- zmniejszeniem przepuszczalności i dyfuzyjności,
- redukcją porowatości,
- ograniczeniem możliwości pęcznienia.

Zmiana pojemności sorpcyjnej węgla może być również skutkiem sorpcji z udziałem  $\text{CO}_2$ , który po każdym kontakcie z sorbentem tworzy nowe warunki, zwiększając objętość jego porów, co bezpośrednio może przyczynić się do zwiększenia porowatości i pojemności sorpcyjnej [Liu i in., 2010; Yang i in., 2011]. Dodatkowo wielokrotne poddawanie sorbentu cyklicznym procesom sorpcji/desorpcji  $\text{CO}_2$  i  $\text{CH}_4$  wywołuje

nieodwracalne zmiany zachodzące w strukturze sorbentu, skutkujące zmianami jego właściwości sorpcyjnych [Majewska i in., 2009].

Jeżeli zatem kontakt CO<sub>2</sub> z powierzchnią węgla może prowadzić do zwiększania jego pojemności sorpcyjnej, a wywieranie obciążania okólnego na próbkę ogranicza jej pojemność sorpcyjną, rodzi się zatem pytanie: jak będzie zmieniała się zdolność sorpcyjna węgla w procesie sorpcji wymiennej CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> w warunkach obciążenia okólnego? Czy istnieje wartość ciśnienia okólnego, dla którego procesy te będą wzajemnie się znosić?

### 3. Sorpcja wymienna CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> na węglu

Proces sorpcji wymiennej jest niezwykle skomplikowany z powodu oddziaływań pomiędzy CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> w warunkach konkurencyjnej sorpcji [Ceglarska-Stefańska i Zarębska, 2002] oraz dyfuzji przebiegającej w przeciwnych kierunkach. Ponadto, przebieg procesu komplikuje zróżnicowane pęcznienie węgla w obecności CH<sub>4</sub> i CO<sub>2</sub> [Mazumder i Wolf, 2008; Zarębska i Ceglarska-Stefańska, 2008]. Efekt ten pociąga za sobą lokalne zmiany przepuszczalności węgla zachodzące w trakcie procesu sorpcji wymiennej. Zasadnicze pytania związane z aplikacjami sorpcji wymiennej do lokowania CO<sub>2</sub> w węglu, dotyczą efektywności wymiany. Różnice w efektywności penetracji molekuł CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub> uwarunkowane są mniejszym rozmiarem cząstek CO<sub>2</sub> i jego niższą energią aktywacji, dzięki czemu mogą łatwiej penetrować pory niedostępne dla innych gazów [Reucroft i Sethuraman, 1987; Mahajan, 1991; Krooss i in., 2002]. CO<sub>2</sub> jest bardzo dobrze sorbowany w sorbentach, cechuje go częściowa rozpuszczalność w materiałach węglowych, podczas procesu pęcznienia wnika przez fazę organiczną (strukturę molekularną) w pory zamknięte, niedostępne dla innych gazów. Ponadto CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub> znacznie różnią się właściwościami, kinetycznym rozmiarem cząstek (CO<sub>2</sub> = 0,323 nm, CH<sub>4</sub> = 0,399 nm) i strukturą chemiczną. Cząsteczka CO<sub>2</sub> jest liniowa, natomiast CH<sub>4</sub> tetraedryczna. Gazy te różnią się gęstością oraz ze względu na inne właściwości energetyczne, są w inny sposób transportowane w strukturach kopolimeru węglowego.

Badania sorpcji wymiennej CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> na próbkach węgla wolnych od obciążeń prowadzone są od lat osiemdziesiątych ubiegłego stulecia. W pracy [Fulton i in., 1980] autorzy przedstawili pierwsze laboratoryjne testy zatłaczania CO<sub>2</sub> do rdzeni węglowych, w celu wyparcia CH<sub>4</sub>. Kolejne badania dotyczące konkurencyjnego procesu adsorpcji/desorpcji na węglu kamiennym prezentowane były w pracy [Reznik i in., 1982], gdzie przy wyższych wartościach ciśnienia zatłaczania CO<sub>2</sub> (pomiędzy 3.4 MPa a 5.5 MPa) wyparto całą zawartość CH<sub>4</sub> z węgla. Większość badań laboratoryjnych zajmujących się tematyką wymiany sorpcyjnej CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> obejmuje rozpoznanie cech węgla jako potencjalnego zbiornika dla CO<sub>2</sub> i źródła CH<sub>4</sub>, jak również opis specyficznych oddziaływań pomiędzy węglem, CH<sub>4</sub> i CO<sub>2</sub> [Clarkson i Bustin, 2000; Krooss i in., 2002; Busch i in., 2003; Busch i in., 2006; Majewska i in., 2009; Baran i in., 2010; Yu i in., 2014]. Wymienione prace obejmują badania niektórych właściwości „statycznych” węgla i nie dostarczają żadnych informacji na temat przebiegu procesu i zmian występujących w trakcie wymiany sorpcyjnej CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Analiza przebiegu procesu sorpcji wymiennej CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> jest przedmiotem zaledwie kilku prac [Mazumder i in., 2008; Mazumder i Wolf, 2008; Yu i in., 2008; Wolf i in., 2004; Yu i in., 2008; Jessen i in., 2008; Shi i in., 2008; Wang i in., 2010; Liang i in., 2011; Bhowmik i Dutta, 2011; Dutka i in., 2012; Dutka i in., 2013].

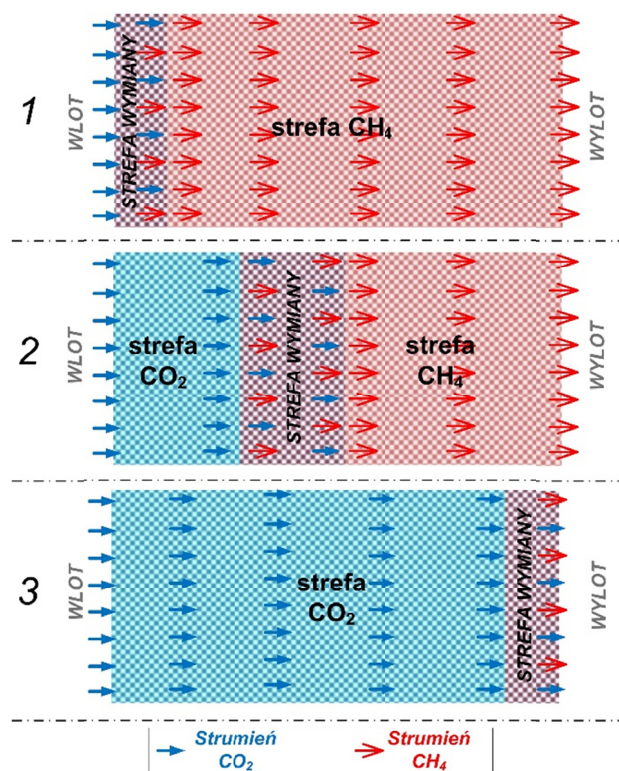
W niektórych badaniach sorpcji wymiennej CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> autorzy posługują się specjalistycznymi terminami/parametrami do oceny i bilansowania obserwowanego procesu [Wolf i in., 2004; Mazumder i Wolf, 2008; Dutka i in., 2013]. Parametrami tymi są:

- efektywność wymiany (*sweep efficiency*) – rozumiana jako stosunek ilości wypartego CH<sub>4</sub> do pierwotnej ilości CH<sub>4</sub> związanego sorpcyjnie w węglu,
- stopień wyparcia (*displaced volume*) – rozumiany jako stosunek ilości zatłoczonego CO<sub>2</sub> do węgla do pierwotnej ilości CH<sub>4</sub> związanego sorpcyjnie w węglu.

Uzyskiwane przez różnych badaczy wartości efektywności wymiany sorpcyjnej CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> wynosiły między innymi: od 60% do 90% przy ciśnieniu zatłaczania CO<sub>2</sub> na poziomie 4-8 MPa [Mazumder i Wolf, 2008], około 60% przy ciśnieniu zatłaczania CO<sub>2</sub> na równym 8 MPa i obciążeniu okólnym rdzenia węgla na poziomie 10 MPa [Wolf i in., 2004], od 76% do 91% przy ciśnieniu zatłaczania CO<sub>2</sub> na poziomie 1.0-1.3 MPa [Dutka i in., 2013].

Bardzo interesującym zjawiskiem obserwowanym w badaniach sorpcji wymiennej CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> jest przemieszczająca się wzdłuż próbki węgla strefa wymiany sorpcyjnej (*transition zone, exchange*

zone) [Wolf i in., 2004; Dutka i in., 2012]. Strefa wymiany obejmuje tą część próbki, w której  $\text{CH}_4$  jest wypierany przez  $\text{CO}_2$  i zawiera ona współistniejące sorбаты  $\text{CH}_4$  i  $\text{CO}_2$  związane sorpcyjnie z powierzchnią sorbentu, a przestrzeń wolną próbki wypełnia mieszanina  $\text{CO}_2$ - $\text{CH}_4$  (Rys. 1). Szczegółowa analiza przemieszczającej się strefy wymiany sorpcyjnej wzdłuż brykietu węglowego przedstawiona została w pracy [Dutka i in., 2012]. Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów wykazano, iż szerokość strefy wymiany narasta w miarę oddalania się jej od czoła brykietu, a szybkość zatłaczania nie wpływa znacząco na jej szerokość.



Rys. 1. Schemat przemieszczania się wzdłuż próbki sorbentu strefy wymiany sorpcyjnej  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  [Dutka i in., 2012]

Na podstawie niektórych badań eksperymentalnych związanych z zatłaczaniem  $\text{CO}_2$ , opracowano również modele symulujące proces wymiany sorpcyjnej [Shi i Durucan, 2003; Wang i in., 2007; Shi i in., 2008; Pini i in., 2011; Seto i in., 2009; Topolnicki i in., 2013].

#### 4. Sorpcja wymienna $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ na węglu poddanym obciążeniu okólnemu

W ostatnich latach zainteresowanie właściwościami sorpcyjnymi węgla w warunkach odpowiadających *in situ* nasila się w związku z badaniami mającymi na celu analizę zachowania węgla podczas procesów zatłaczania  $\text{CO}_2$  do głębokich, nieeksploatowanych pokładów węglowych z równoczesnym odzyskiem  $\text{CH}_4$  (technologia ECBM). W niektórych ośrodkach badawczych powstają nowe stanowiska badawcze umożliwiające prowadzenie pomiarów sorpcyjnych na sorbencie węglowym znajdującym się w określonym stanie naprężenia. Jednym ze światowych liderów w prowadzeniu badań relacji sorpcja-naprężenie wywołane zarówno obciążeniem, jak i pęcznieniem sorbentu jest Wydział Nauk o Ziemi na Uniwersytecie w Utrechcie (Holandia). W jednostce tej powstało stanowisko do prowadzenia pomiarów sorpcyjnych przy wykorzystaniu różnych gazów na sorbentach poddawanych obciążeniu trójosiowemu, przy jednoczesnej możliwości analizy naprężeń występujących w próbce [Hol i Spiers, 2012]. Wadą zbudowanego i ciągle rozwijanego na Uniwersytecie w Utrechcie rozwiązania jest brak możliwości prowadzenia badań sorpcji wymiennej w warunkach obciążenia okólnego.

Jedyne laboratoryjne rozwiązanie umożliwiające prowadzenie badań sorpcji wymiennej w warunkach obciążenia okólnego zostało zaproponowane w pracy [Wolf i in., 2004]. Cylindryczna próbka sorbentu o śred-

nicy 72-78 mm i długości około 200-300 mm, szczelnie owinięta tworzywem elastycznym, umieszczana jest w wysokociśnieniowej komorze, w której wywierane jest na nią obciążenie za pośrednictwem azotu lub oleju. Maksymalne obciążenie na próbkę może wynosić 11 MPa w przypadku użycia azotu oraz 50 MPa przy użyciu oleju. Maksymalne ciśnienie sorbatu może być o 1 MPa mniejsze od zastosowanego obciążenia. Na wlot próbki dozowany może być sorbent gazowy (CO<sub>2</sub> lub CH<sub>4</sub>) lub ciekły (woda). Na wylocie próbki, do komory wysokociśnieniowej podłączone są analizatory stężenia oraz wydatku gazów. Pomiar sorpcji wykonywany jest metodą wolumetryczną, w warunkach nieizobarycznych. W trakcie przeprowadzonego eksperymentu na rdzeniu węglowym, trwającego kilka miesięcy, uwidoczniły się problemy wynikające między innymi z: interpretacją wyników (duża ilość parametrów), trudności technicznych (bardzo skomplikowana aparatura badawcza) oraz ogromnej czasochłonności obserwowanych procesów. W kolejnych latach aparatura przestała być rozwijana.

W ostatnich latach w Instytucie Mechaniki Górniczej Polskiej Akademii Nauk prowadzone są badania zarówno związane z zagadnieniami sorpcji wymiennej CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> [Dutka i in., 2012; Dutka i in., 2013; Topolnicki i in., 2013], jak również sorpcji gazów w warunkach obciążenia sorbentu węglowego [Topolnicki i Kudasik, 2008; Dutka i in., 2009; Dutka i Kudasik, 2012; Dutka, 2015]. Oba kierunki badań wymagały zbudowania autorskiej aparatury pomiarowej, na której przeprowadzono szereg eksperymentów.

## 5. Podsumowanie

Jak wykazała szczegółowa analiza literatury, tematyka badań sorpcji wymiennej CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> oraz sorpcji w warunkach obciążania sorbentu, jako dwa oddzielne kierunki badań, są rozpoznane i ciągle realizowane na całym świecie. Połączenie obu kierunków badań, a więc temat sorpcji wymiennej CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> w warunkach obciążania okólnego sorbentu węglowego, jest zagadnieniem zupełnie nierozpoznanym. Głównymi przyczynami braku badań nad zjawiskiem sorpcji wymiennej w warunkach obciążania okólnego sorbentu, są ogromne trudności metrologiczne.

Próba szczegółowego rozpoznania zagadnienia sorpcji wymiennej CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> na węglu kamiennym poddanym obciążeniu okólnemu podjęta zostanie w Instytucie Mechaniki Górniczej Polskiej Akademii Nauk w ramach projektu pt.: „Sorpcja wymienna CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> na węglu kamiennym poddanym obciążeniu okólnemu” (numer projektu: 2016/23/B/ST8/00744), finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Praca została wykonana w roku 2016 w ramach prac statutowych realizowanych w IMG PAN w Krakowie, finansowanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

## Literatura

- Baran P., Broś M., Nodzeński A., 2010: *Studies on CO<sub>2</sub> sorption on hard coal in the near-critical area with regard to the aspect of sequestration*. Archives of Mining Sciences, Vol. 55, Issue 1, Pages 59-68.
- Baran P., Zarebska K., Bukowska M., 2015: *Expansion of Hard Coal Accompanying the Sorption of Methane and Carbon Dioxide in Isothermal and Non-isothermal Processes*. Energy & Fuels, Vol. 29, Issue 3, Pages 1899-1904.
- 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, Pages 2730-2740.
- Busch A., Gensterblum Y., Krooss B.M., Siemons N., 2006: *Investigation of high-pressure selective adsorption/desorption CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> on coals: an experimental study*. International Journal of Coal Geology, Vol. 66, Issue 1-2, Pages 53-68.
- Busch A., Krooss B.M., Gensterblum Y., van Bergen F. Pagnier H.J.M., 2003: *High-pressure adsorption of methane, carbon dioxide and their mixtures on coals with a special focus on the preferential sorption behaviour*. Journal of Geochemical Exploration, Vol. 78-79, Pages 671-674.
- Ceglarska-Stefańska G., Zarebska K., 2002: *The competitive adsorption of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> with regard to the release of methane from coal*. Fuel Processing Technology, Vol. 77-78, Pages 423-429.
- Clarkson C.R., Bustin R.M., 2000: *Binary gas adsorption/desorption isotherms: effect of moisture and coal composition upon carbon dioxide selectivity over methane*. International Journal of Coal Geology, Vol. 42, Issue 4, Pages 241-271.
- Clarkson C.R., Bustin R.M., 1999: *The effect of pore structure and gas pressure upon the transport properties of coal: a laboratory and modelling study: 1. Isotherms and pores volume distributions*. Fuel, Vol. 78, Pages 1333-1344.
- Czapliński A., Gustkiewicz J., Hołda S., 1986: *An apparatus for investigation of changes of stress and strains of rock samples under sorption*. Archives of Mining Sciences, Vol. 31, Issue 4, Pages 703-716.

- Czapliński A., 1994: *Węgiel Kamienny*, Wydawnictwa AGH, Kraków.
- Czerw K., Baran P., Zarębska K., 2017: *Application of the stretched exponential equation to sorption of mine gases and sorption induced swelling of bituminous coal*. International Journal of Coal Geology, Vol. 173, Pages 76-83.
- Czerw K., Zarębska K., Buczek B., Baran P., 2016: *Kinetic models assessment for swelling of coal induced by methane and carbon dioxide sorption*. Adsorption, Vol. 22, Pages 791-799.
- Czerw K., 2011: *Methane and carbon dioxide sorption/desorption on bituminous coal – Experiments on cuboidal sample cut from the primal coal lump*. International Journal of Coal Geology, Vol. 85, Pages 72-77.
- Day S., Fry R., Sakurovs R., 2012: *Swelling of coal in carbon dioxide, methane and their mixtures*. International Journal of Coal Geology, Vol. 93, Pages 40-48.
- Dutka B., Kudasik M., Pokryszka Z., Skoczylas N., Topolnicki J., Wierzbicki M., 2013: *Balance of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> exchange sorption in a coal briquette*. Fuel Processing Technology, Vol. 106, Pages 95-101.
- Dutka B., Kudasik M., Topolnicki J., Wierzbicki M., 2009: *Komora do badań wpływu obciążeń mechanicznych na właściwości sorbentu*. Prace Instytutu Mechaniki Górotworu PAN, Tom 11, nr 1-4, s. 15-20.
- Dutka B., Kudasik M., Topolnicki J., 2012: *Pore pressure changes accompanying exchange sorption of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> in a coal briquette*. Fuel Processing Technology, Vol. 100, Pages 30-34.
- Dutka B., Kudasik M., 2012: *Izotermy sorpcji gazu przy różnych obciążeniach okólnych węgla*. Prace Instytutu Mechaniki Górotworu PAN, Tom 14, nr 1-4, s. 25-31.
- Dutka B., 2015: *Laboratoryjne określenie zależności między ciśnieniem hydrostatycznym wywieranym na próbkę węgla, a wybranymi parametrami opisującymi sorpcję gazu*. Przegląd Górniczy, Tom 71, nr 11, s. 2-7.
- 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, Pittsburgh, Pennsylvania, Society of Petroleum Engineers, Pages 65-72.
- Gray I., 1998: *Reservoir Engineering in Coal Seams: Part I The Physical Process of Gas Storage and Movement in Coal Seams*. SPE Reservoir Engineering, Vol. 2, Issue 1, Pages 28-34.
- Han F., Chen G., Liu Z., Yang J., 2017: *Correlation of swelling and sorption properties of block coal sample*. Fuel, Vol. 188, Pages 452-461.
- Hile L.M., 2006: *CO<sub>2</sub> sorption by Pittsburgh-seam coal subjected to confining pressure*. Master Thesis, The Pennsylvania State University.
- Hol S., Peach C.J., Spiers C.J., 2011: *Applied stress reduces the CO<sub>2</sub> sorption capacity of coal*. International Journal of Coal Geology, Vol. 85, Issue 1, Pages 128-142.
- Hol S., Spiers C.J., 2012: *Competition between adsorption-induced swelling and elastic compression of coal at CO<sub>2</sub> pressures up to 100 MPa*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, Vol. 60, Pages 1862-1882.
- 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, Pages 141-159.
- Jikich S.A., McLendon R., Seshadri K., Irdi G., Smith D.H., 2009: *Carbon dioxide transport and sorption behaviour in confined coal for carbon sequestration*. SPE Reservoir Evaluation and Engineering, Vol. 12, Issue 1, Pages 124-136.
- Karacan C.O., 2007: *Swelling-induced strains internal to a stressed coal associated with CO<sub>2</sub> sorption*. International Journal of Coal Geology, Vol. 72, 209-220.
- Kawęcka J., 1988: *Struktura porowata węgla kamiennych*. Zeszyty Naukowe AGH, Chemia, t. 8, s. 69-87.
- Kreiner K., Żyła M., 2006: *Binarny charakter powierzchni węgla kamiennego*. Górnictwo i Geoinżynieria, Rok 30, Zeszyt 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, Vol. 51, Issue 2, Pages 69-92.
- Larsen J.W., 2004: *The effects of dissolved CO<sub>2</sub> on coal structure and properties*. International Journal of Coal Geology, Vol. 57, Pages 63-70.
- 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, Pages 579-589.
- Liu C.J., Wang G.X., Sang S.X., Rudolph V., 2010: *Changes in pore structure of anthracite coal associated with CO<sub>2</sub> sequestration process*. Fuel, Vol. 89, Issue 10, Pages 2665-2672.
- Liu J., Spiers C.J., Peach C.J., Vidal-Gilbert S., 2016: *Effect of lithostatic stress on methane sorption by coal: Theory vs. experiment and implications for predicting in-situ coalbed methane content*. International Journal of Coal Geology, Vol. 167, Pages 48-64.
- Mahajan O.P., 1991: *CO<sub>2</sub> surface area of coals: the 25-years paradox*. Carbon, Vol. 29, Pages 735-742.

- Majewska Z., Ceglarska-Stefańska G., Majewski S., Ziętek J., 2009: *Binary gas sorption/desorption experiments on a bituminous coal: Simultaneous measurements on sorption kinetics, volumetric strain and acoustic emission*, International Journal of Coal Geology, Vol. 77, Issue 1-2, Pages 90-102.
- Majewska Z., Majewski Z., Ziętek J., 2013: *Swelling and acoustic emission behaviour of unconfined and confined coal during sorption of CO<sub>2</sub>*. International Journal of Coal Geology, Vol. 116-117, Pages 17-25.
- Mastalerz M., Gluskoter H., Rupp J., 2004: *Carbon dioxide and methane sorption in high volatile bituminous coals from Indians, USA*. International Journal of Coal Geology, Vol. 60, Pages 43-55.
- 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, Pages 63-92.
- Mazumder S., Wolf K.-H.A.A., 2008: *Differential swelling and permeability change of coal in response to CO<sub>2</sub> injection for ECBM*. International Journal of Coal Geology, Vol. 74, Pages 123-138.
- Pini R., Storti G., Mazzotti M., 2011: *A model for enhanced coal bed methane recovery aimed at carbon dioxide storage*. Adsorption, Vol. 17, Issue 5, Pages 889-900.
- Pone J.D.N., Halleck P.M., Mathews J.P., 2010: *3D characterization of coal strains induced by compression, carbon dioxide sorption, and desorption at in-situ stress conditions*. International Journal of Coal Geology, Vol. 82, Issues 3-4, Pages 262-268.
- Pone J.D.N., Halleck P.M., Mathews J.P., 2009a: *Sorption capacity and sorption kinetic measurements of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in confined and unconfined bituminous coal*. Energy Fuel, Vol. 23, Pages 4688-4695.
- Pone J.D.N., Hile M., Halleck P.M., Mathews J.P., 2009b: *Three-dimensional carbon dioxide induced strain distribution within a confined bituminous coal*. International Journal of Coal Geology, Vol. 77, Pages 103-108.
- Reucroft P.J., Patel H., 1986: *Gas-induced swelling in coal*. Fuel, Vol. 65, Pages 816-820.
- Reucroft P.J., Patel K.B., 1983: *Surface area and swellability of coal*. Fuel, Vol. 62, Pages 279-284.
- Reucroft P.J., Sethuraman A.R., 1987: *Effect of pressure on carbon dioxide induced coals swelling*. Energy Fuels, Vol. 1, Pages 72-75.
- 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.
- Seto C.J., Jessen K., 2009: *A. Multicomponent, Two-phase flow model for CO<sub>2</sub> storage and enhanced coalbed-methane recovery*. SPE Journal, Vol. 14, Issue 1, Pages 30-40.
- Shi J.Q., Durucan S., 2003: *A bidisperse pore diffusion model for methane displacement desorption in coal by CO<sub>2</sub> injection*. Fuel, Vol. 82, Issue 10, Pages 1219-1229.
- Shi J.Q., Mazumder S., Wolf K.H.A.A., 2008: *Competitive methane desorption by supercritical CO<sub>2</sub> injection in coal*. Transport in porous media, Vol. 75, Pages 35-54.
- Shi J.Q., Mazumder S., Wolf K.H.A.A., Durucan S., 2008: *Competitive Methane Desorption by Supercritical CO<sub>2</sub> Injection in Coal*. Transport in Porous Media, Vol. 75, Issue 1, Pages 35-54.
- Siriwardane H.J., Gondle R.K., Smith D.H., 2009: *Shrinkage and swelling of coal induced by desorption and sorption of fluids: theoretical model and interpretation of field project*. International Journal of Coal Geology, Vol. 77, Pages 90-102.
- Topolnicki J., Kudasik M., Dutka B., 2013: *Simplified model of the CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> exchange sorption process*. Fuel Processing Technology, Vol. 113, Pages 67-74.
- Topolnicki J., Kudasik M., 2008: *Aparatura pomiarowa do badań filtracji gazów przez brykiety węglowe w warunkach trójosiowego obciążenia*. Prace Instytutu Mechaniki Górotworu PAN, Tom 10, nr 1-4, s. 55-61.
- Walker Jr. P.L., Verma S.K., Rivera-Utrilla J., Rashid Khan M., 1988: *Direct measurement of expansion in coals and macerals induced by carbon dioxide and methanol*. Fuel, Vol. 67, Pages 719-726.
- Wang F.Y., Zhu Z.H., Massarotto P., Rudolph V., 2007: *Mass transfer in coal seams for CO<sub>2</sub> sequestration*. AIChE Journal, Vol. 53, Issue 4, Pages 1028-1049.
- Wang G.X., Wei X.R., Wang K., Massarotto P., Rudolph V., 2010: *Sorption-induced swelling/shrinkage and permeability of coal under stressed adsorption/desorption conditions*. International Journal of Coal Geology, Vol. 83, Issue 1, Pages 46-54.
- 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, Pages 115-121.
- Yang K., Lu X., Lin Y., Neimark A.V., 2011: *Effects of CO<sub>2</sub> adsorption on coal deformation during geological sequestration*. Journal of Geophysical Research, Vol. 116, B08212.
- Yu H., Jing R., Wang P., Chen L., Yang Y., 2014: *Preferential adsorption behaviour of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> on high-rank coal from Qinshui Basin, China*. International Journal of Mining Science and Technology, Vol. 24, Issue 4, Pages 491-497.

- 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, Pages 156-166.
- Zang J., Wang K., 2017: *Gas sorption-induced coal swelling kinetics and its effects on coal permeability evolution: Model development and analysis*. Fuel, Vol. 189, Pages 164-177.
- Zarębska K., Ceglarska-Stefańska G., 2008: *The change in effective stress associated with swelling during carbon dioxide sequestration on natural gas recovery*. International Journal of Coal Geology, Vol. 74, Pages 167-174.
- Zhang Y., Lebedev M., Sarmadivaleh M., Barifcani A., Rahman T., Iglauer S., 2016: *Swelling effect on coal micro structure and associated permeability reduction*. Fuel, Vol. 182, Pages 568-576.
- Żyła M. (red), 2000: *Układ węgiel kamienny-metan w aspekcie desorpcji i odzyskiwania metanu z gazów kopalnianych*. Uczelniane Wydawnictwo Naukowo-Badawcze AGH, Kraków.

## **CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> exchange sorption in coal material under confining pressure – the analysis of the subject**

### **Abstract**

The article provides a detailed literature analysis of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> exchange sorption in hard coal and sorption in coal material under confining pressure. The study of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> exchange sorption and sorption in hard coal under confining pressure, as two separate research directions, is relatively well recognized and continues to be implemented worldwide. The combination of both directions of research is a completely unrecognized phenomenon. The main causes of the lack of research on the phenomenon of exchange sorption under the conditions of the loaded sorbent are huge metrological difficulties. An attempt to research the CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> exchange sorption in coal material under confining pressure will be taken at The Strata Mechanics Research Institute of the Polish Academy of Sciences.

**Keywords:** CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> exchange sorption, hard coal, confining pressure