

## ANALIZA ENERGETYKI SORPCJI CO<sub>2</sub> NA PODSTAWIE BADAŃ WYBRANYCH PRÓBEK WĘGLA KAMIENNEGO

### ANALYSIS OF CO<sub>2</sub> SORPTION ENERGY BASED ON INVESTIGATIONS OF SELECTED HARD COAL SAMPLES

PAWEŁ BARAN<sup>1</sup>

**Abstrakt.** Praca prezentuje eksperymentalne wyniki sorpcyjne dla trzech próbek węgla kamiennego. Dla każdej próbki wyznaczono izotermę sorpcji w trzech temperaturach, w zakresie ciśnienia do 3 MPa, na próbkach o frakcji ziarnowej. Dla badanych układów węgiel–CO<sub>2</sub> wyznaczono izosteryczne ciepła sorpcji oraz wyliczono prace objętościowe. Stwierdzono, że próbka cechująca się najniższą wartością izosterycznego ciepła sorpcji odznaczała się największym „zapasem” pracy objętościowej. Parametr ten może mieć duże znaczenie w przypadku projektowania potencjalnego miejsca geologicznego składowania, gdyż umożliwi oszacowanie ryzyka w razie awarii lub rozszczelnienia takiego złoża.

**Słowa kluczowe:** sekwestracja CO<sub>2</sub>, sorpcja, węgiel kamienny, izosteryczne ciepło sorpcji, praca objętościowa.

**Abstract.** The paper summarizes the results of experimental testing of carbon dioxide sorption on three coal samples. For each sample, sorption tests were done at three temperatures, in the pressure range 0–3 MPa. The values of the isosteric heat of sorption and the work of expansion and desorption were derived for the investigated sorption systems. Test data reveal that the isosteric heat for hard coals is inversely proportional to the “reserve” of volumetric work – a major parameter triggering the sudden release of gas from the coalbed, thus enabling us to assess the potential risk involved in rapid unsealing of the coalbed.

**Key words:** CO<sub>2</sub> sequestration, sorption, hard coal, isosteric heat of sorption, volumetric work.

## WSTĘP

Składowanie ditlenku węgla w pokładach węgla kamiennego stanowi jedną z alternatyw na ograniczenie emisji tego gazu do atmosfery naszej planety. Węgiel kamienny jest naturalnym kolektorem dla tego gazu, stąd cienkie, głęboko położone, nieeksploatowane ze względów ekonomicznych pokłady mogą stanowić potencjalne centrum magazynowania CO<sub>2</sub>. Polska jest krajem obfitym w zasoby węgla kamiennego. Specjaliści oceniają, że na obecnym poziomie techniki, stanu wiedzy o eksploatacji wyrobisk, a także wzglę-

dów ekonomicznych, zasoby bilansowe złóż kształtują się w granicach 150 mld ton. Istnieje jednak wiele problemów z zastosowaniem tej metody eliminacji CO<sub>2</sub> na skalę przemysłową. Duża heterogeniczność struktury węgla powoduje, że trudno jest uogólnić sorpcyjne właściwości węgla występujących w różnych rejonach świata. Można postawić tezę, że każda inwestycja mająca na celu wdrożenie technologii załaczania CO<sub>2</sub> do złoża węgla będzie wymagać bardzo szerokiej, indywidualnej charakterystyki złoża stanowiącego

<sup>1</sup> Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica w Krakowie, Wydział Energetyki i Paliw, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków;  
e-mail: pawel.baran@agh.edu.pl

centrum magazynowania. Technologia podziemnego składowania CO<sub>2</sub> w pokładach węgla wydaje się być najbardziej interesująca w kontekście możliwości intensyfikacji wydobycia metanu zalegającego w złożach węgla (Wójcicki, 2009). Tego typu przedsięwzięcie było realizowane po raz pierwszy w połowie lat dziewięćdziesiątych XX wieku w zagłębiu węglowym San Juan w Stanach Zjednoczonych. W tamtejszym złożu Allison zmagazynowano 400 tys. ton CO<sub>2</sub>. Polska również posiada doświadczenia w tematyce podziemnego deponowania CO<sub>2</sub>. W ramach 5. Programu Ramowego UE zrealizowano pierwszy, poza terytorium Stanów Zjednoczonych, pilotażowy projekt ECBMR (*enhanced coal bed methane recovery*) RECOPOL. Eksperyment miał odpowiedzieć na pytania, czy w warunkach europejskich możliwe jest prowadzenie projektów ECBMR, oraz czy pokłady węgla są bezpiecznymi i pewnymi rezerwuarami CO<sub>2</sub> na najbliższe kilkadziesiąt lat. Stwierdzono, że geologiczne warunki Górnośląskiego Zagłębia Węglowego umożliwiają zastosowanie technologii ECBMR. Do pokładów węgla kamiennych w rejonie Kaniowa (Pagnier i in., 2005)

udało się zatłaczać około 15 ton CO<sub>2</sub> dziennie. Udowodniono, że wraz ze zwiększaniem ilości CO<sub>2</sub> w górotworze można odzyskać znaczne ilości zasorbowanego metanu. Obecnie badania laboratoryjne nad sekwestracją CO<sub>2</sub> w pokładach węgla skupiają się nad określeniem chłonności sorpcyjnej, zależności temperaturowych (Stuart i in., 2008), wpływu wilgoci, składu petrograficznego (Karacan, Mitchell, 2003), jak również próbą opisanie preferencyjnej sorpcji CO<sub>2</sub> względem metanu (Ceglarska-Stefańska, Zarębska., 2005). Rozważając jednak problem bezpieczeństwa, należy wziąć pod uwagę, że iniekcja ditlenku węgla do złoża naruszy w istotny sposób jego strukturę. Udowodnione jest zjawisko pęcznienia węgla pod wpływem sorpcji gazów kopalnianych, co implikować będzie występowanie naprężeń o różnej skali (Day i in., 2008; Zarębska, Ceglarska-Stefańska, 2008; Czerw, 2011). Zakładając, że magazynowany CO<sub>2</sub> będzie na dużych głębokościach, możemy przyjąć, że ciśnienie równowagowe będzie również wysokie (ok. 10 MPa). Stąd wydaje się istotne określenie energii zgromadzonej w pokładzie.

## CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁU BADAWCZEGO

Niniejsza praca opiera się głównie na danych eksperymentalnych. Przedmiotem badań były próbki węgla pobrane z dwóch nieczynnych już kopalń z obszaru Dolnośląskiego Zagłębia Węglowego oraz z górnośląskiej kopalni Pniówek zlokalizowanej w Pawłowicach. Próbki z kopalń dolnośląskich pobrano w 1989 roku, zachowując przy tym nazwy pokładów używane w momencie pobierania. Próbka NR1 z kopalni Nowa Ruda pobrana została z pokładu łupku ogniotrwałego ława 4, z chodnika podścianowego ściany nr 301 na poziomie –320 m i głębokości 825,5, na północ od przekopu 3. Próbka oznaczona symbolem Th, została pobrana z ówczesnej kopalni Thorez (od 1992 – Janina) z pokładu

664/665 z chodnika podścianowego, z rejonu przekopu 2 zlokalizowanego na poziomie –390 m i głębokości 820 m. W przypadku próbki Pn z kopalni Pniówek, pobrano ją w 2006 roku z pokładu 360 zlokalizowanego na poziomie 820 m. Aby maksymalnie ograniczyć utlenianie powierzchni węgla, próbki przechowywane były w atmosferze argonu. W tabeli 1 i 2 przedstawiono wybrane parametry charakteryzujące badane węgle. Próbki węgla charakteryzują się różnym stopniem uwęglenia, co zilustrowane jest poprzez współczynnik średniej refleksyjności wityrytu (ostatnia kolumna tab. 2). Substancję organiczną próbki Pn tworzą głównie macerały grupy wityrytu. W przypadku węgla

Tabela 1

### Wybrane wyniki analizy chemicznej, technologicznej i densymetrycznej dla badanych próbek węgla

Selected results of chemical, technological and densimetric analysis of investigated coal samples

Węgiel	C <sup>daf</sup> [%]	H <sup>daf</sup> [%]	V <sup>daf</sup> [%]	A <sup>a</sup> [%]	d <sub>He</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	f <sub>v</sub> [%]
Pniówek (Pn)	84,24	4,58	27,12	3,01	1,26	3,28
Thorez (Th)	86,40	4,65	29,30	7,89	1,37	4,98
Nowa Ruda (NR1)	88,70	3,51	18,00	11,20	1,46	11,45

Zawartości: C – węgla, H – wodoru, V – części lotnych, A – popiołu; daf – stan suchy i bezpopiołowy; d<sub>He</sub> – gęstość helowa; f<sub>v</sub> – porowatość  
Contents: C – carbon, H – hydrogen, V – volatile matter, A – ash; daf – dry and ash free state; d<sub>He</sub> – helium coal density; f<sub>v</sub> – porosity

Tabela 2

**Analiza petrograficzna badanych próbek**  
Petrographic analyses of samples studied

Węgiel	Grupa macerałów [%]			Substancja mineralna [%]	Refleksyjność $R_o$ [%]
	witrynit	liptynit	inertynit		
Pniówek (Pn)	72,3	6,9	19,8	1,0	0,92
Thorez (Th)	54,4	15,7	24,9	5,0	1,04
Nowa Ruda (NR1)	45,9	3,6	40,9	9,6	1,51

dolnośląskich udział macerałów grupy witrynit maleje w przypadku próbki NR1 głównie na korzyść grupy inertynit, natomiast dla próbki Th dodatkowo na korzyść grupy

liptynit. Klasyfikując badane węgle, wg normy ISO 11760, węgiel Pn należy przyporządkować do grupy orthobituminów, węgiel Th do metabituminów, natomiast najwyższej uwęglony spośród badanych próbek NR1 do perbituminów.

## METODYKA BADAŃ

Podstawą do obliczeń izosterycznych ciepł sorpcji i prac objętościowych był pomiar izoterm sorpcji nadmiarowej. Eksperymenty wykonane zostały na trzech próbkach, o klasie ziarnowej 0,5–0,7 mm, za pomocą metody objętościowej. Zasada pomiaru sorpcji, przy podwyższonych ciśnieniach metodą objętościową, polega na rozprężeniu gazu o znanym ciśnieniu i objętości z przestrzeni dozującej do ampułki zawierającej sorbent. Znając objętość martwą apa-

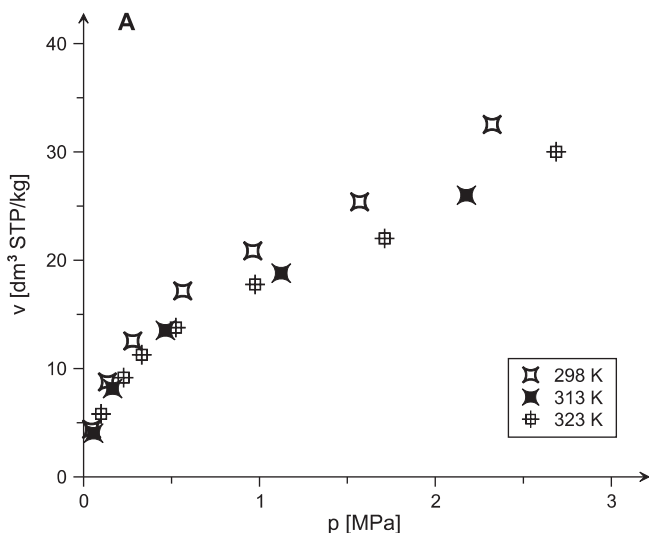
ratu i objętość dozownika, ilość zasorbowaną można obliczyć za pomocą praw gazowych. Dokładność pomiaru zależy od dokładności pomiaru ciśnienia, wzorcowania objętości urządzenia, gęstości sorbentu i stałości temperatury. Pomiarzy zostały wykonane przy użyciu oryginalnej aparatury sorpcyjnej zbudowanej na Wydziale Energetyki i Paliw AGH. Szczegółowa budowa aparatu oraz metodyka obliczeniowa przedstawione zostały w pracy Barana i in. (2010).

## WYNIKI BADAŃ I ICH INTERPRETACJA

### IZOTERMY SORPCJI NADMIAROWEJ

Rezultaty badań sorpcyjnych zaprezentowane zostały w formie izoterm sorpcji nadmiarowej (fig. 1A–C). Dla wszystkich układów węgiel–CO<sub>2</sub> wzrost temperatury powoduje obniżenie chłonności sorpcyjnej. Jednak analizując izotermę, zwraca uwagę próbka Pn (fig. 1A), dla której wzrost temperatury powoduje najmniejsze obniżenie chłonności sorpcyjnej w stosunku do izoterm podkrytycznej. Dodatkowo izotermę w temperaturach 313 i 323 K praktycznie się pokrywają. Próbka NR1 (fig. 1C) mimo najwyższego stopnia uwęglenia, najbardziej uporządkowanej strukturze i dużej gęstości helowej, posiada wyższą chłonność sorpcyjną w porównaniu do próbki Th (fig. 1B). Zależność ta jest wynikiem wysokiej porowatości próbki NR1. Obserwujemy

również, że w 323 K próbka Pn posiada wyraźnie większą chłonność sorpcyjną w odniesieniu do pozostałych próbek. Można tłumaczyć to tym, że w warunkach nadkrytycznych CO<sub>2</sub> i pod zwiększonym ciśnieniem otwierają się pory zamknięte, które są niedostępne dla helu przy niskim ciśnieniu. Istnieje także możliwość absorpcji ditlenku węgla do porów zamkniętych poprzez matrycę węglową (Milewska-Duda i in., 2000; Larsen, 2004; Jodłowski i in. 2007). Literatura donosi (Mastalerz i in., 2004; Smith, Smith, 2007), że może zaistnieć korelacja pomiędzy chłonnością sorpcyjną węgla względem ditlenku węgla a współczynnikiem odbicia światła witrynit ( $R_o$ ). Dla badanych układów nie zaobserwowano takiej zależności. Wyjaśnienia różnej chłonności sorpcyjnej badanych węgla spróbowano poszukać w ich składzie petrograficznym. Jak wiadomo, w węglach kamiennych porowatość jest

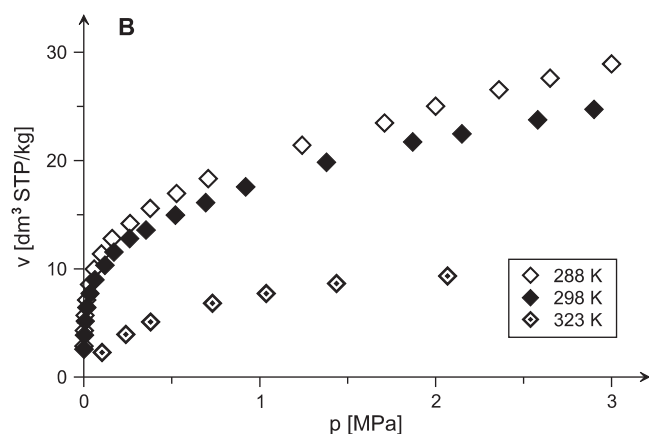


**Fig. 1. Izotermy sorpcji nadmiarowej CO<sub>2</sub> na węglu A – Pn, B – Th, C – NR1**

Isotherms of surface excess sorption of CO<sub>2</sub> on coal  
A – Pn, B – Th, C – NR1



zależna od składu macerałów. Dla przykładu, wityrynit w przeważającej części zawiera składniki mikroporowate, podczas gdy składniki inertynitu charakteryzują się makroporowością (Karacan, 2007). Trudno jednak wskazać, jaki jest wpływ poszczególnych macerałów na chłonność sorpcyjną badanych próbek.



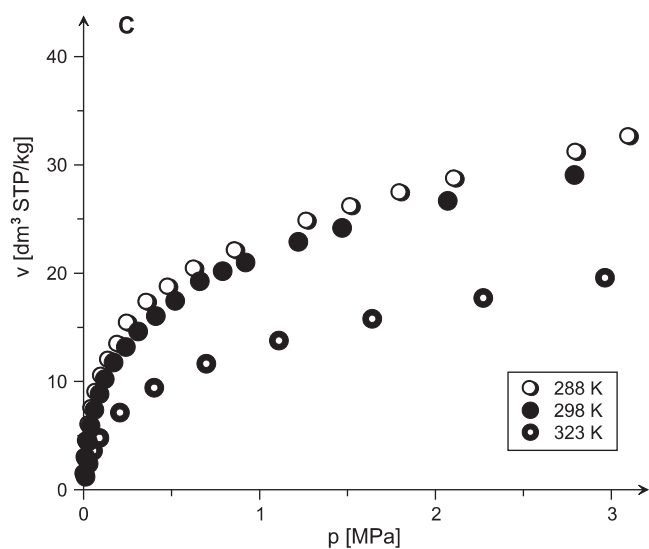
### IZOSTERYCZNE CIEPŁO SORPCJI

Otrzymane wyniki równowag sorpcyjnych zostały opisane za pomocą termicznego równania sorpcji (Czepirski, Jagiełło, 1989). Równanie to opiera się na doświadczalnie stwierdzonym fakcie, że izosteryczne ciepło sorpcji jest w dość szerokim przedziale temperatur praktycznie inwariantne temperaturowo. Termiczne równanie sorpcji w szczególowej postaci umożliwia numeryczne obliczenie izosterycznego ciepła sorpcji w funkcji zapełnienia:

$$q_{st}(v) = -R \left( \frac{\delta \ln p}{\delta(1/T)} \right)_v = -R \sum_{i=0}^n A_i v^i \quad [1]$$

Stała  $A_0$  z powyższego równania daje możliwość wyliczenia granicznej wartości izosterycznego ciepła sorpcji przy  $v \rightarrow 0$ .

Równanie [1] pozwoliło wyznaczyć przebieg izosterycznych ciepła sorpcji w funkcji ilości zasorbowanego ditlenku węgla (fig. 2). Jak widać, ze wzrostem zapełnienia wartości ciepła maleją. Należy wziąć pod uwagę, że w odróżnieniu od metody wyznaczania ciepła sorpcji z izoster, zastosowana w pracy numeryczna metoda wyznaczania izosterycznego ciepła sorpcji, opiera się na minimalizacji odchylenia krzywej regresji od wszystkich punktów eksperymentalnych, dzięki czemu uzyskane wyniki są skorelowane w zależności od ciśnienia i temperatury. Spośród badanych próbek zdecydowanie najwyższą wartością izosterycznego ciepła sorpcji charakteryzuje się próbka Th. Wartości ciepła są odzwierciedleniem odległości pomiędzy izotermami. Figura 1B ilustruje, że dla tej próbki odległości pomiędzy izotermami wyznaczonymi w różnych temperaturach są największe. W przypadku próbki Pn, dla której odległości między izotermami były najmniejsze (fig. 1C), izosteryczne ciepło sorpcji jest najmniejsze. Obserwowane zmiany izosterycznego ciepła sorpcji dla badanych próbek wraz ze wzrostem pochłoniętego CO<sub>2</sub> świadczą o niejednorodności węgla względem ditlenku węgla, sorbatu wrazliwego na chemiczny charakter powierzchni.



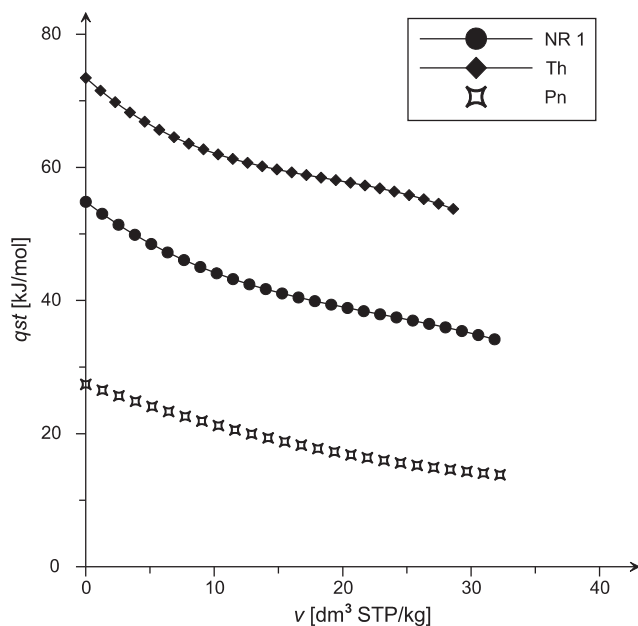


Fig. 2. Izosteryczne ciepła sorpcji dla badanych próbek

Isosteric heat of sorption of carbon dioxide for investigated samples

### PRACA OBJĘTOŚCIOWA

Termiczne równanie sorpcji umożliwia również wyliczenie pracy objętościowej („zapasu” prac desorpcji i ekspansji gazu zawartego w węglu) – czyli tej części energii wewnętrznej układu, która może być wymieniona z otoczeniem drogą desorpcji i ekspansji (Jagiełło i in., 1992).

Pracę desorpcji można obliczyć z następującego wyrażenia:

$$W_{des} = \int_{v_1}^v RT(v) \cdot dv \quad [2]$$

gdzie:

v i v<sub>1</sub> są wartościami sorpcji, odpowiednio: przy ciśnieniu (p) i ciśnieniu 1 bara.

Rozwiązując tę całkę, otrzymamy następującą postać:

$$W_{des} = R \cdot T_s \cdot \frac{[(C_1 + C_2 \cdot v)^{m+1} - (C_1 + C_2 \cdot v_s)^{m+1}]}{(C_1 + C_2 \cdot v_s)^{m+1} \cdot C_2 \cdot (m+1)} \quad [3]$$

gdzie:

C<sub>1</sub> – pojemność cieplna substancji węglowej,  
 C<sub>2</sub> v – pojemność cieplna zasorbowanego gazu,  
 v<sub>s</sub> – początkowa ilość zasorbowanego gazu,  
 m – parametr ( $m = R \cdot \ln p_k / C_2$ ).

Prace ekspansji obliczono, znając pracę desorpcji oraz zależność izosterycznego ciepła sorpcji (Q<sub>st</sub>) od ilości zasorbowanego gazu (v):

$$W_{eksp} = \int_{v_1}^v RT \ln p \cdot dv = - \int_{v_1}^v Q_{st}(v) dv + W_{des} \ln p_k \quad [4]$$

gdzie:

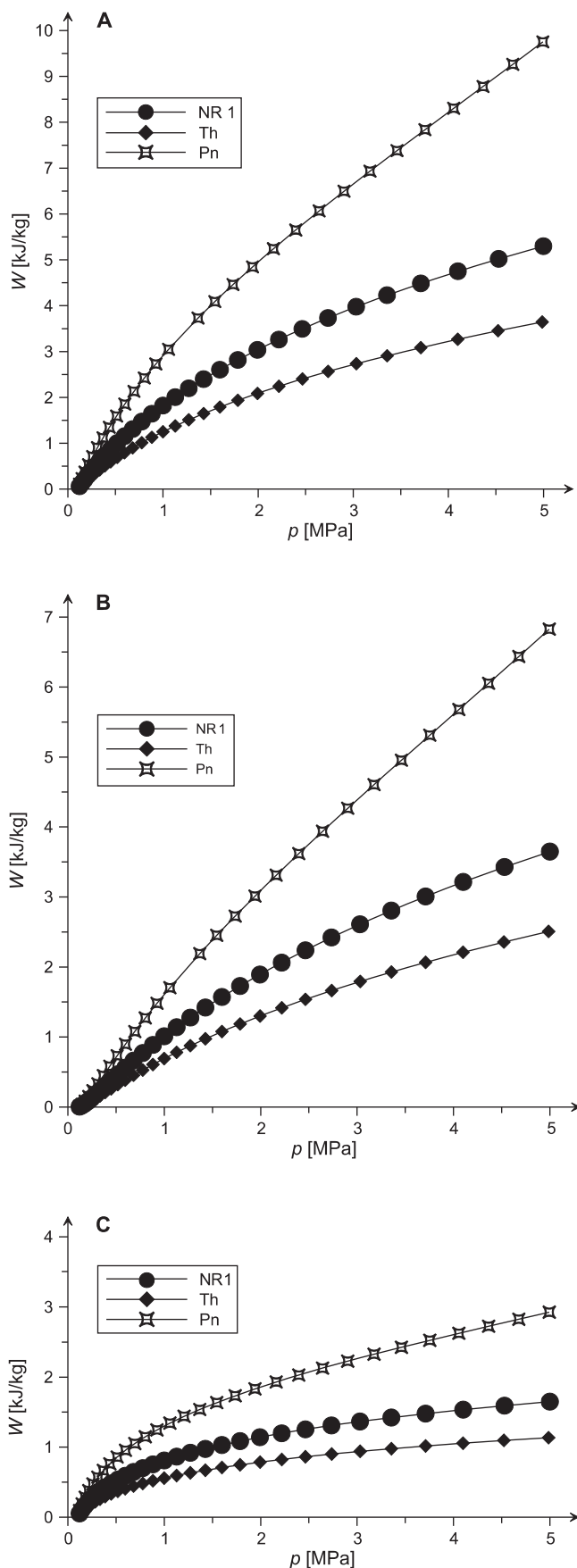
p<sub>k</sub> – parametr zależny od odległości pomiędzy izotermami wyznaczonymi w różnych temperaturach.

Wyliczone za pomocą równań [3] i [4] prace zestawiono na figurach 3A–C. Figury te ilustrują przebiegi prac desorpcji, ekspansji i pracy całkowitej, dla badanych próbek węgla. Obserwuje się, że w początkowym zakresie ciśnień (do ok. 0,7–0,8 MPa) praca desorpcji jest większa niż praca ekspansji. Praca ekspansji zaczyna przeważać przy wyższych ciśnieniach. Porównując wartości prac z wynikami izosterycznego ciepła sorpcji, widać, że węgiel kamienny, cechujący się najniższym ciepłem izosterycznym, odznacza się największym „zapasem” pracy objętościowej. Obliczone prace objętościowe są pracami maksymalnymi. Przedstawiają one zmagazynowaną w układzie maksymalną ilość energii, która może zostać uwolniona w postaci pracy. Praca w procesie nierównowagowym, jakim jest nagłe uwolnienie gazu z pokładu węglowego, jest tylko częścią pracy obliczonej z równania. W przypadku rozważań nad przydatnością badanych węgli, jako potencjalnych magazynów CO<sub>2</sub>, można postawić tezę, że wielkość chłonności sorpcyjnej w rozumieniu możliwie jak największej pojemności magazynowej nie powinna stanowić podstawowego parametru przy wyborze potencjalnych złóż. W odniesieniu do badanych próbek węgla, największą chłonnością cechuje się węgiel Pn. Równocześnie największą zawartość macerałów grupy wityrnytu wpływa jednak niekorzystnie. Według doniesień (Karacan, Mitchell, 2003) macerały grupy wityrnytu zwiększają swoją objętość po sorpcji CO<sub>2</sub>. Zwiększona objętość będzie implikować występowanie naprężeń, co w konsekwencji może doprowadzić do tąpnięć, rozszczelnienia złoża i gwałtownej desorpcji zmagazynowanego CO<sub>2</sub>.

### PODSUMOWANIE

Badania sorpcyjne mają istotne znaczenie w problematyce rozważań nad podziemnym magazynowaniem CO<sub>2</sub> w złożach węglowych. Istotne wydaje się jednak odpowied-

nie dobranie warunków prowadzenia eksperymentu. Obserwując izotermy w temperaturze standardowej, można stwierdzić, że zróżnicowanie chłonności sorpcyjnej bada-



**Fig. 3. Objętościowa praca A – desorpcji, B – ekspansji, C – całkowita w funkcji ciśnienia, dla warunków początkowych  $p_s = 5$ , MPa i  $T_s = 323$  K**

Volumetric work of A – desorption, B – expansion, C – total vs pressure, for the initial conditions  $p_s = 5$  MPa and  $T_s = 323$  K

←

nych węgla jest niewielkie. W przypadku temperatury nadkrytycznej (a taka będzie panowała *in situ*) obserwujemy dużo większe zróżnicowanie. Ma to odzwierciedlenie w wyliczonych izosterycznych ciepłach sorpcji. Większe obniżenie chłonności sorpcyjnej ze wzrostem temperatury implikować będzie wzrost izosterycznego ciepła sorpcji. Przebieg zależności izosterycznego ciepła (nachylenie krzywej) w funkcji zapęnlania świadczy o chemicznej niejednorodności powierzchni oraz możliwości występowania zjawisk o charakterze adsorpcyjno-absorpcyjnym. Inaczej sytuacja wygląda w przypadku adsorpcji metanu. W pracach Nodzeńskiego (1998, 2000) wykazano, że wartości izosterycznego ciepła sorpcji metanu są znacznie mniejsze, oraz obserwuje się, że zmieniają się one z zapęnlaniem niewiele. Wynika to z faktu, że oddziaływania cząsteczek metanu z węglem zdominowane są przez siły dyspersyjne. W przypadku badanych węgla nie stwierdzono wpływu stopnia uwęglania oraz składu petrograficznego na wartość chłonności sorpcyjnej. Analiza energetyki sorpcji  $\text{CO}_2$  na wybranych próbkach węgla pozwala postawić tezę, że badane próbki pochodzące ze złóż nieczynnych kopalń dolnośląskich mogą wskazywać na interesujące własności pokładów węgla z punktu widzenia sekwestracji. Wyliczone prace objętościowe są dużo niższe w porównaniu do badanej próbki z kopalni Pniówek. Niska zawartość macerałów grupy wityrnytu (zmniejszająca możliwość naprężeń w skutek pęcznienia matrycy węglowej pod wpływem sorpcji) oraz stosunkowo niski „zapas” magazynowanej energii świadczą na korzyść zastosowania tych złóż jako podziemnego centrum magazynowania. Aby potwierdzić sformułowane tezy, należałoby przebadać większą ilość próbek, gdyż węgiel kamienny, jako skała o bogatej architekturze, nadal nie do końca poznana, może cechować się parametrami charakterystycznymi dla regionu, w którym występuje. Nie zmienia to faktu, że wykorzystanie termicznego równania sorpcji w kontekście opisu układu węgiel–gaz wydaje się bardzo przydatne ze względu na możliwości otrzymania interesującej charakterystyki takiego układu na podstawie tylko kilku doświadczalnych izoterm zmierzonych w różnych temperaturach. Wyliczone prace objętościowe mogą stanowić jeden z parametrów umożliwiający oszacowanie ryzyka w przypadku awarii lub rozszczelnienia takiego złoża.

Praca została wykonana w ramach badań statutowych AGH nr 11.11.210.218.

## 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. *Arch. Min. Sci.*, **55**, 1: 59–68.
- CEGLARSKA-STEFANŃSKA G., ZARĘBSKA K., 2005 — Sorption of carbon dioxide-methane mixtures. *Inter. J. Coal Geol.*, **62**: 211–222.
- CZEPIRSKI L., JAGIEŁŁO J., 1989 — Virial type thermal equation of gas-solid adsorption. *Chem. Eng. Sci.*, **44**, 4: 797–803.
- CZERW K., 2011 — Methane and carbon dioxide sorption/desorption on bituminous coal – experiments on cubicoid sample cut from the primal coal lump. *Int. J. Coal Geol.*, **85**, 1: 72–77.
- DAY S., FRY R., SAKUROVS R., 2008 — Swelling of Australian coals in supercritical CO<sub>2</sub>. *Inter. J. Coal Geol.*, **74**: 41–52.
- JAGIEŁŁO J., LASOŃ M., NODZEŃSKI A., 1992 — Thermodynamic description of the process of gas liberation from a coal bed. *Fuel*, **71**, 4: 431–435.
- JODŁOWSKI G. S., BARAN P., WÓJCIK M., NODZEŃSKI A., PORADA S., MILEWSKA-DUDA J., 2007 — Sorption of methane and carbon dioxide mixtures in Polish hard coals considered in terms of adsorption-absorption model. *Applied Surface Science*, **253**: 5732–5735.
- KARACAN C.O., 2007 — Swelling-induced volumetric strains internal to a stress coal associated with CO<sub>2</sub> sorption. *Inter. J. Coal Geol.*, **72**: 209–220.
- KARACAN C.O., MITCHELL G.D., 2003 — Behavior and effect of different coal microlithotypes during gas transport for carbon dioxide sequestration into coal seams. *Inter. J. Coal Geol.*, **53**: 201–217.
- LARSEN J.W., 2004 — The effects of dissolved CO<sub>2</sub> on coal structure and properties. *Int. J. Coal Geol.*, **57**: 63–70.
- MASTALERZ M., GLUSKORT H., RUPP J., 2004 — Carbon dioxide and methane sorption in high volatile bituminous coals from Indiana. *Inter. J. Coal Geol.*, **60**: 43–55.
- 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/American Chemical Society*, **16**, 12: 5458–5466.
- NODZEŃSKI A., 1998 — Sorption and desorption of gases (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>) on hard coal and active carbon at elevated pressures. *Fuel*, **77**, 11: 1243–1246.
- NODZEŃSKI A., 2000 — Wysokociśnieniowa desorpcja ditlenku węgla i metanu z węgla kamiennego Zagłębia Dolnośląskiego. *AGH Rozprawy i monografie*, **95**.
- PAGNIER H., BERGEN VAN F., KRZYSTOLIK P., SKIBA J., JURA B., HADRO J., WENTINK P., DE-SMEDT G., KRETZSCHMAR H.J., FRÖBEL J., MÜLLER-SYRING G., KROOSS B., BUSCH A., WOLF K.-H., MAZUMDER S., BOSSIE-CODREANU D., CHOI X., GRABOWSKI D., HURTEVENT D., GALE J., WINTHAEGEN P., MEER VAN DER B., BRUINING H., REEVES S., STEVENS S., 2005 — Reduction of CO<sub>2</sub> emission by means of CO<sub>2</sub> storage in coal seams in the Silesian Coal Basin in Poland – Workshop Szczyrk, Poland, March 2005 (abstract book).
- SMITH J.R., SMITH J.W., 2007 — A relationship between the carbon and hydrogen content of coals and their vitrinite reflectance. *Inter. J. Coal Geol.*, **70**: 79–86.
- STUART D., SAKUROVS R., WEIR S., 2008 — Supercritical gas sorption on moist coals. *Inter. J. Coal Geol.*, **74**: 203–214.
- WÓJCICKI A., 2009 — Potencjał geologicznego składowania CO<sub>2</sub> w głębokich, nieeksploatowanych pokładach węgla Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. *Prz. Geol.*, **57**, 2: 138–143.
- ZARĘBSKA K., CEGLARSKA-STEFANŃSKA G., 2008 — The change in effective stress associated with swelling during carbon dioxide sequestration on natural gas recovery. *Inter. J. Coal Geol.*, **74**: 167–174.

## SUMMARY

The sorption tests have a significant importance in the context of underground CO<sub>2</sub> storage in coal beds. The paper summarizes the results of experimental testing of carbon dioxide sorption on three coal samples (two samples from the Lower Silesian Basin and one from the Upper Silesian Basin). For each sample, sorption tests were done at three temperatures, in the pressure range 0–3 MPa using an original volumetric apparatus. The sorption processes of carbon dioxide were analysed at equilibrium conditions. The possible desorption process at equilibrium was described using the thermal sorption equation. The values of the isosteric heat of sorption and the work of expansion and desorption were derived for the investigated sorption systems. Test data reveal that the isosteric heat for hard coals is inversely proportional to the “reserve” of volumetric work. The value of isosteric heat of sorption indicates the presence of adsorption-absorption phenomena. No relationship between sorption

capacity versus coal rank and maceral composition has been found. Analysis of CO<sub>2</sub> sorption energy on the coal samples can suggest that that test samples from inactive mines in the Lower Silesian Basin may be interesting from the point of view of geological sequestration. The low content of vitrinite group macerals (decreasing the possibility of stress as a result of coal matrix swelling under the sorption influence) and the relatively low “reserve” of stored energy testify in favour of the use of these deposits as an underground storage centre. The study demonstrates that the use of thermal sorption equation in the context of the description of coal-gas system seems to be very useful because of the possibility of obtaining interesting system characteristics based on only a few experimental isotherms measured at different temperatures. The calculated volumetric work can be one of the parameters that will allow estimating the risk in case of failure or leakage of deposit.