

Powtarzalność pomiarów kinetyk sorpcji gazu na różnych aparaturach badawczych przy wielokrotnych cyklach pomiaru

NORBERT SKOCZYLAS, MATEUSZ KUDASIK

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

Streszczenie

Sorpcyjne badania układu węgiel-metan stanowią istotny problem metrologiczny. Złożoność procesów emisji/akumulacji metanu w porowatej strukturze węgla jest ogromna. Transport molekuł gazu w ziarnie węgla opisuje dyfuzja, która nawet w niewielkich ziarnach o typowym współczynniku dyfuzji zachodzi wolno w stosunku do filtracji i sorpcji właściwej. Precyzyjne określenie asymptotycznych parametrów sorpcyjnych (punktów sorpcyjnych) wymaga wyczekania zakończenia procesów transportu. Istnieją hipotezy, iż wielokrotne powtarzanie pomiarów sorpcyjnych na tych samych próbkach prowadzi do zmian w strukturze porowatej węgla, skutkujących zmianami parametrów sorpcyjnych. Wszystkie te aspekty skłoniły autorów do doświadczalnego zweryfikowania możliwości uzyskiwania zbieżnych parametrów sorpcyjnych przy wielokrotnie powtarzanych pomiarach na urządzeniach metrologicznych różniących się sposobem pomiaru. Przeprowadzone badania wykazały, że przy wielokrotnych cyklach pomiaru sorpcji efektywny współczynnik dyfuzji nie zmienia się w sposób monotoniczny.

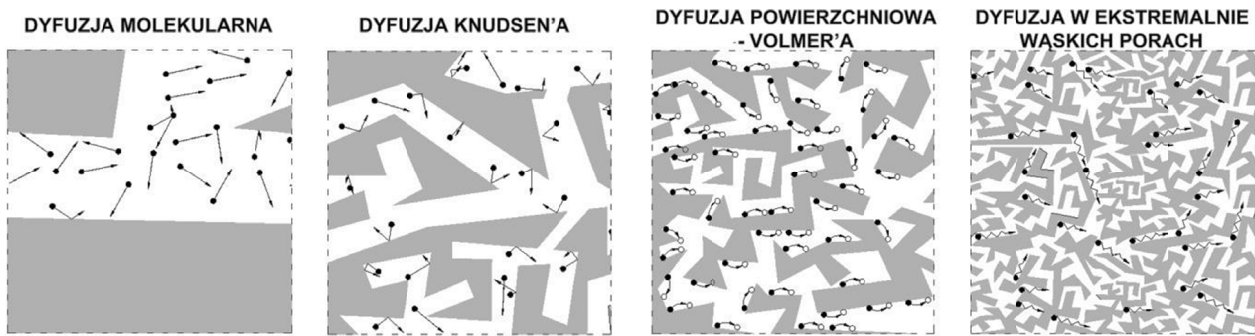
Słowa kluczowe: adsorpcja, desorpcja, dyfuzja, kinetyka sorpcji, współczynnik dyfuzji.

1. Wstęp

Proces akumulacji/emisji metanu z uziarnionej próbki węgla, często nazywany adsorpcją/desorpcją, jest w istocie złożeniem procesów transportu i sorpcji właściwej [Gawor, Skoczylas, 2014]. Jeśli analizie podlegają badania pojemności sorpcyjnych zmierzające do oznaczania izoterm sorpcji, to w istocie badane są asymptotyczne stany ustalone, o wynikach których decyduje sorpcja właściwa. Jeśli jednak rozważane są także analizy zmian kinetyk akumulacji/emisji metanu z ziarnistej próbki węgla, to czynnikiem determinującym czas osiągnięcia przez molekuly gazu docelowych pozycji w systemie porowym determinują zjawiska transportu. Za transport gazu odpowiadają bliźniacze zjawiska filtracji i dyfuzji. Jako czynnik wymuszający transport filtracyjny przyjmuje się gradient ciśnienia, natomiast w przypadku transportu dyfuzyjnego gradient stężenia. Filtrację najczęściej wiąże się z transportem gazu w skali makroskopowej, odpowiadającej systemowi szczelin i dużych porów w pokładzie węgla. W przypadku badań na próbce ziarnistej filtracja ogranicza się do przepływu gazu pomiędzy ziarnami węgla – jest to proces bardzo szybki. Dyfuzja w skomplikowanym systemie porów w obrębie ziarna węgla w zestawieniu z filtracją w przestrzeni międzyziarnowej jest na tyle czasochłonna, iż można stwierdzić, że to właśnie dyfuzja determinuje kinetykę akumulacji/emisji metanu na węglu.

2. Dyfuzja metanu w węglu

Ze względu na bardzo skomplikowaną strukturę porową węgla, dyfuzja metanu w jego wnętrzu stanowi złożenie wielu procesów. Czynnikiem determinującym typ dyfuzji jest wzajemna relacja pomiędzy średnią drogą swobodną molekuł metanu, a średnicą porów (Rys. 1).



Rys. 1. Poszczególne typy dyfuzji w systemie porowym węgla – istotna rola stosunku średniej drogi swobodnej do średnicy porów

Dyfuzja metanu w węglu zachodzi zgodnie z drugim prawem Fick'a, które dla modelu uniporowego przyjmuje postać:

$$\frac{\partial \varphi(r,t)}{\partial t} = \frac{D}{1+H} \nabla^2 \varphi(r,t) = D_e \nabla^2 \varphi(r,t), \quad D_e = \frac{D}{1+H} \quad (1)$$

gdzie:

φ – stężenie substancji, [mol/m³],

t – czas, [s],

r – odległość od środka ziarna, [cm],

D – współczynnik dyfuzji, [m²/s],

D_e – efektywny współczynnik dyfuzji $D_e = \frac{D}{1+H}$, [cm²/s],

H – współczynnik nachylenia w izotermie sorpcji Henry'ego, [mol/g·bar].

Rozwiązanie równania (1), w określonych powyżej warunkach początkowych i brzegowych, znane z literatury [Timofiejew, 1967; Crank, 1975], ma postać:

$$\varphi(r,t) = \varphi_1 + \frac{2R(\varphi_1 - \varphi_0)}{\pi r} - \sum_1^{\infty} \left[\frac{(-1)^n}{n} \sin\left(n \frac{\pi r}{R}\right) \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_e t}{R^2}\right) \right] \quad (2)$$

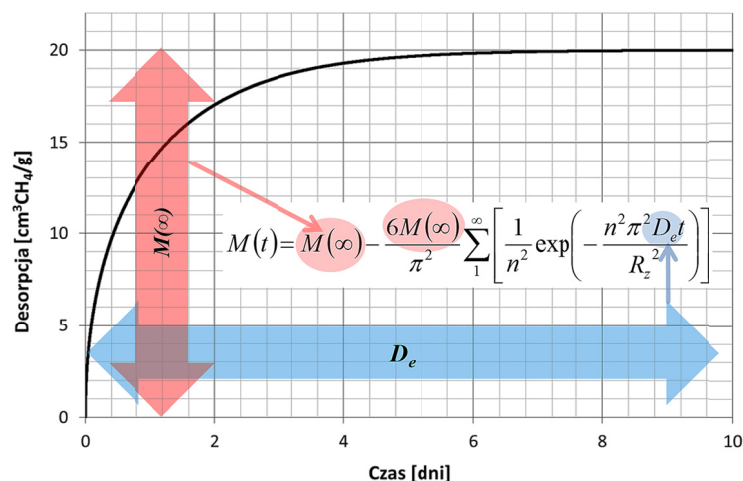
Całkując rozwiązanie (2) po objętości ziarna sorbentu otrzymujemy funkcje opisujące zmiany ilości gazu zdeponowanego we wnętrzu ziarna:

$$M(t) = \frac{4\pi r^3}{3} \left[\varphi_1 + (\varphi_0 - \varphi_1) \frac{6}{\pi^2} \sum_1^{\infty} \left[\frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_e t}{R^2}\right) \right] \right] \quad (3)$$

Rozszerzając rozwiązanie (3) na złożę zawierające jednakowe kuliste ziarna otrzymujemy [Timofiejew, 1967; Crank, 1975; Gawor i in., 1990; Pillalamarry i in., 2011]:

$$\frac{M(t)}{M_{\infty}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_1^{\infty} \left[\frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_e t}{R^2}\right) \right] \quad (4)$$

Analizując wzór (4) określający czasową zależność akumulacji/emisji metanu z próbki węgla można stwierdzić, iż przy stałej klasie ziarnowej węgla $R = \text{const}$, czasowa zależność przebiegu procesu określona jest przez dwa parametry: docelową (pierwotną) zawartość metanu w węglu M_{∞} oraz efektywny współczynnik dyfuzji D_e (Rys. 2), który ma charakter zbliżony do stałej czasowej funkcji eksponencjalnej [Wierzbiński, 2013].



Rys. 2. Akumulacja/emisja metanu z węgla – opis kinetyki zjawiska

Najczęściej stosowanym sposobem do wyznaczenia efektywnego współczynnika dyfuzji jest zastosowanie wzoru [Timofiejew, 1967]:

$$D_e = \frac{0.308 \cdot R^2}{\pi^2 \cdot t_{1/2}} \quad (5)$$


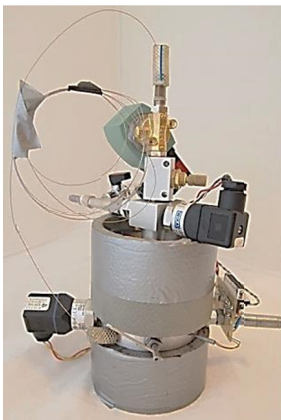
gdzie: $t_{1/2}$ – czas połówkowy procesu, [s].

Wzór ten wynika z przybliżenia asymptotycznego rozwiązania równania (4) i wykorzystuje parametr nazywany czasem połówkowym $t_{1/2}$. Jego wartość odpowiada czasowi prowadzonej obserwacji począwszy od skokowej zmiany ciśnienia do momentu zakumulowania/wyemitowania połowy całkowitej zawartości metanu. W przeprowadzonych badaniach, do wyznaczenia wartości efektywnych współczynników dyfuzji, autorzy posłużyli się wzorem (5).

3. Aparatura badawcza

Badania powtarzalności pomiarów kinetyki sorpcji zachodzących w układzie węgiel – metan, przy wielokrotnych cyklach pomiaru, przeprowadzono dwoma metodami: grawimetryczną [Benham i Ross, 1989; Pini i in., 2006] oraz wolumetryczną [Pillalamarri i in., 2011]. Użyta w badaniach aparatura pomiarowa, wraz z opisem podstawowych parametrów, opisana została w pracach [Kudasik i in., 2011; Kudasik, 2013, 2016]. Podstawowe informacje na temat zastosowanej w badaniach aparatury zestawione zostały w tab. 1.

Tab. 1. Urządzenia wykorzystane do badań

	Waga sorpcyjna IGA-001 (Intelligent Gravimetric Analyser)	Sorpcjomat manometryczny urządzenie wolumetryczne
Producent:	Hiden Isochema	Pracownia Mikromerytyki IMG PAN
Zdjęcie:		

Tab. 1. ciąg dalszy

Zasada działania:	rejestracja zmian masy próbki w funkcji czasu, wywołanych adsorpcją/desorpcją gazu	bilansowanie zawartości trzech zbiorników – ilość gazu wyznaczana na podstawie znajomości ciśnienia, temperatury i objętości
Próbka:	 około 0.5g	 około 50g
Uwagi:	Zmiana ciśnienia na starcie pomiaru ograniczone jest do około 0.2 bar/min	Rejestrowany przebieg ma charakter quasi-ciągły z widocznymi „schodkami” wynikającymi ze specyfiki działania

4. Próbki przeznaczone do badań

Do sorpcyjnych badań porównawczych użyto trzech ziarnistych próbek węglowych, pochodzących z kopalń KWK „Pniówek” i KWK „Budryk” z Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Specyfikacja poszczególnych urządzeń przewiduje zastosowanie w pomiarach różnych mas materiału węglowego, stąd do badań na aparaturze IGA-001 przesiano próbki o masie około 0.5 g, do pomiarów za pomocą sorpcjomatu manometrycznego użyto próbek o masie około 50 g. Podstawowe parametry próbek przeznaczonych do badań zestawiono w tab. 2.

Tab. 2. Parametry próbek użytych do badań

Nr próbki	Pochodzenie KWK	Klasa ziarnowa [mm]	Masa próbki [g]		Zawartość popiołu [%]	Zawartość części lotnych [%]	Zawartość wilgoci [%]
			IGA	Sorpcjomat manometryczny			
1	„Pniówek”	0.20÷0.25	0.481	53.8	10.14	23.52	1.22
2	„Budryk”	0.20÷0.25	0.443	49.5	2.64	29.12	1.17
3	„Budryk”	0.20÷0.25	0.474	32.9	1.90	30.75	1.24

5. Procedura pomiarowa

Do badań powtarzalności pomiarów kinetyki sorpcji układu węgiel – metan opracowana została procedura pomiarowa, gwarantująca porównywalność uzyskiwanych wyników. Procedura była powtarzana przy każdym pomiarze dla każdej badanej próbki i składała się ona z kolejnych cykli:

- przygotowanie próbki węglowej do pomiaru poprzez odsianie odpowiedniej klasy ziarnowej i odpowiedniej masy materiału przeznaczonego do badań i zamontowanie jej w aparaturze pomiarowej,
- odpompowanie próbki węglowej w warunkach izotermicznych do próżni rzędu 10^{-5} bar przez okres 24 godzin,
- nasycanie próbki metanem przy ciśnieniu 1 bar, w określonej temperaturze przez okres 24-30 godzin.

Ciśnienie nasycania próbki metanem wynosiło 1 bar. Wartość ta nie jest przypadkowa. Podstawowe założenie modelu uniporowego zakłada liniowość izotermi sorpcji. Analiza typowych izoterm sorpcji metanu na węglu wskazuje, iż założenie liniowości w stopniu akceptowalnym spełnione jest tylko w zakresie niskich ciśnień, stąd przyjęto wykonywać badania kinetyki sorpcji przy zmianie ciśnienia 0->1 bar.

Na obu urządzeniach badawczych procedura pomiarowa była podobna. Po cyklach przygotowania próbki do pomiaru i jej odpompowaniu, ustawiano w aparaturze warunki pomiarów (ciśnienie i temperaturę), a następnie uruchamiano pomiar i rejestrację wyników. Wszystkie pomiary przeprowadzone zostały przy użyciu metanu jako gazu sorbującego. Ciśnienia nasycania metanu oraz temperatury pomiarów dla przebadanych próbek zestawiono w tabeli 3.

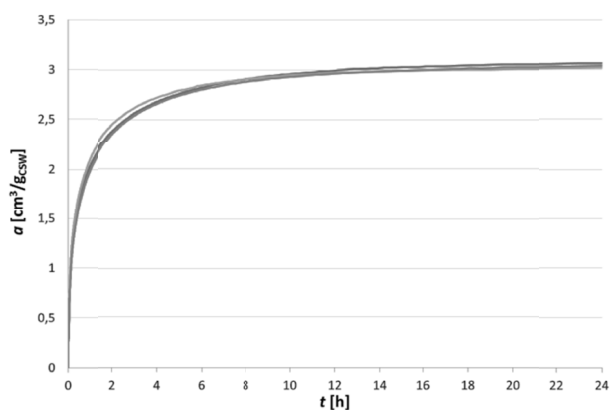
Tab. 3. Warunki pomiarów dla pojedynczego cyklu procedury pomiarowej

Nr próbki	Ciśnienie nasycania [bar]	Temperatura pomiaru [°C]
1	0 → 1	25
2	0 → 1	40
3	0 → 1	40

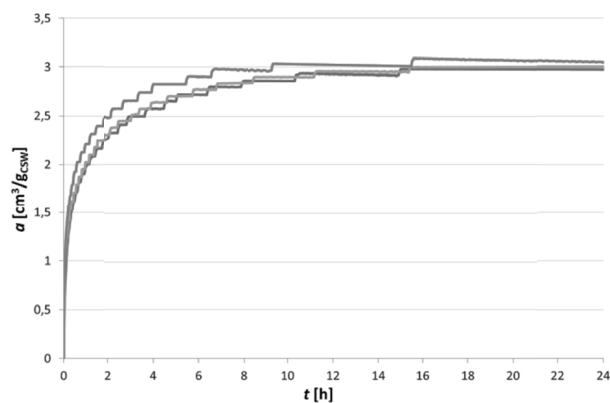
Każda próbka przeznaczona do badań poddawana było trzykrotnym cykлом pomiarowym, w tych samych warunkach na obu aparaturach badawczych. Analizie podlegały kinetyki akumulacji metanu przy zmianie ciśnienia 1 bar. Każdorazowo rejestracja wyników prowadzona była przez 24 godziny. Przyjęto, że przy zastosowaniu klasy ziarnowej 0.20-0.25 mm dla węgla o parametrach sorpcyjnych typowych dla GZW czas ten jest wystarczający dla pełnej obserwacji akumulacji/emisji metanu z węgla.

6. Wyniki pomiarów

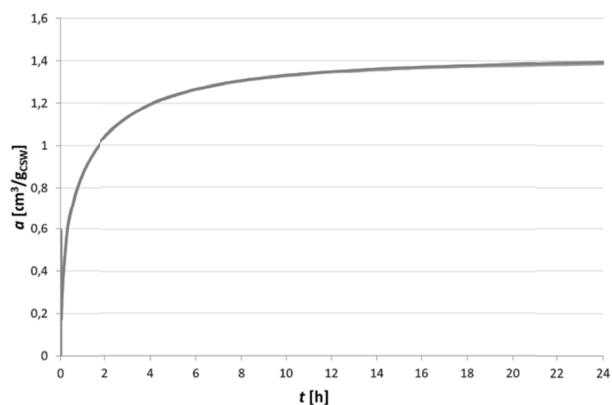
Bezpośrednie wyniki pomiarów znajdują się na Rys. 3-8.



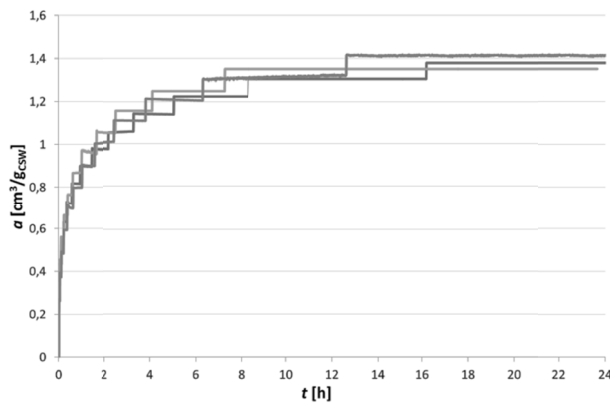
Rys. 3. Próbkę nr 1 – akumulacja metanu przy ciśnieniu 1 bar zarejestrowana na urządzeniu IGA



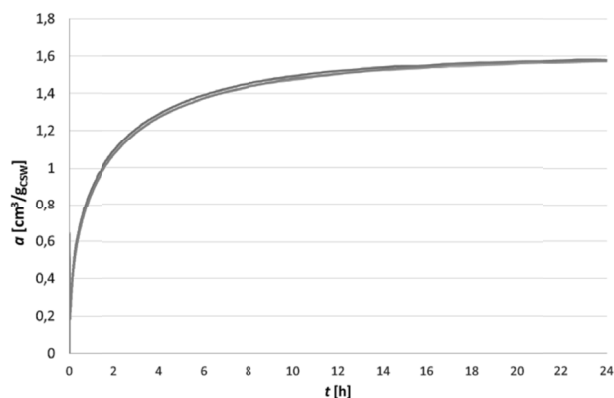
Rys. 4. Próbkę nr 1 – akumulacja metanu przy ciśnieniu 1 bar zarejestrowana na sorpcjometrze manometrycznym



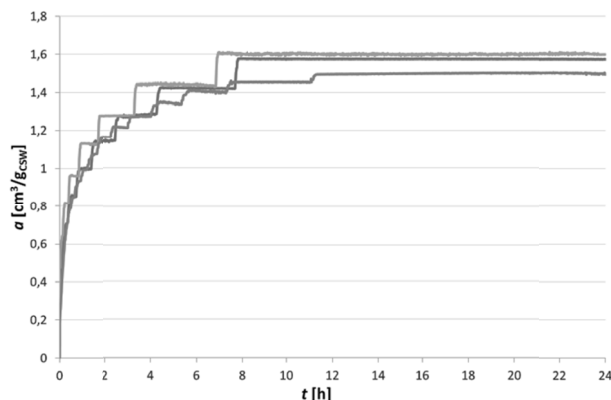
Rys. 5. Próbkę nr 2 – akumulacja metanu przy ciśnieniu 1 bar zarejestrowana na urządzeniu IGA



Rys. 6. Próbkę nr 2 – akumulacja metanu przy ciśnieniu 1 bar zarejestrowana na sorpcjometrze manometrycznym



Rys. 7. Próbkę nr 3 – akumulacja metanu przy ciśnieniu 1 bar zarejestrowana na urządzeniu IGA



Rys. 8. Próbkę nr 3 – akumulacja metanu przy ciśnieniu 1 bar zarejestrowana na sorpcjometrze manometrycznym

Tab. 3. Wartości czasów połówkowych i efektywnych współczynników dyfuzji uzyskane w badaniach powtarzalności

Nr próbki	Nr pomiaru	IGA		sorpcjomet	
		Czas połówkowy $t_{1/2}$ [s]	Współczynnik dyfuzji D_e [cm^2/s]	Czas połówkowy $t_{1/2}$ [s]	Współczynnik dyfuzji D_e [cm^2/s]
1	1	1245	3,12E-09	1162	3,34E-09
	2	1070	3,63E-09	990	3,92E-09
	3	1410	2,76E-09	809	4,80E-09
	średnia	1241	3,17E-09	987,0	4,02E-09
2	1	1700	2,29E-09	1272	3,05E-09
	2	1738	2,24E-09	1257	3,09E-09
	3	1766	2,20E-09	1332	2,92E-09
	średnia	1734	2,24E-09	1287	3,02E-09
3	1	2566	1,51E-09	1582	2,46E-09
	2	2740	1,42E-09	1355	2,01E-09
	3	2779	1,40E-09	1483	2,62E-09
	średnia	2695	1,44E-09	1473	2,36E-09

Analiza statystyczna i analiza rozbieżności pomiarowych wykonana została w oparciu o przeprowadzone trzy cykle powtórzeń, dla każdej z trzech próbek przebadanych na dwóch urządzeniach badawczych (Tab. 4). Przy pomiarach danej wielkości dokonanych niewielką ilość razy (3 powtórzenia), jako wielkość reprezentatywną przyjęto średnią arytmetyczną współczynnika dyfuzji $\overline{D_e}$ oraz niepewność przeciętną x_{D_e} , jako średnią arytmetyczną wszystkich niepewności pojedynczych pomiarów, ze wzorów [Dryński, 1970]:

$$\overline{D_e} = \frac{D_{e1} + D_{e2} + D_{e3}}{3}; \quad x_{D_e} = \left| D_e - \overline{D_e} \right|; \quad \delta_{D_e} = \frac{x_{D_e}}{D_e} \cdot 100\%$$

Tab. 4. Analiza statystyczna i niepewności badań powtarzalności pomiarów kinetyki sorpcji

Nr próbki	Nr pomiaru	IGA		Sorpcjomet	
		D_e [cm^2/s]	x_{D_e} [cm^2/s]	D_e [cm^2/s]	x_{D_e} [cm^2/s]
1	1	3,12E-09	0,50E-10	3,34E-09	6,80E-10
	2	3,63E-09	4,60E-10	3,92E-09	1,00E-10
	3	2,76E-09	4,10E-10	4,80E-09	7,80E-10
	średnia	3,17E-09	3,07E-10	4,02E-09	5,20E-10
	δD_e [%]	–	9,67	–	12,94
2	1	2,29E-09	4,67E-11	3,05E-09	3,00E-11
	2	2,24E-09	0,33E-11	3,09E-09	7,00E-11
	3	2,20E-09	4,33E-11	2,92E-09	1,00E-10
	średnia	2,24E-09	3,11E-11	3,02E-09	6,67E-11
	δD_e [%]	–	1,39	–	2,21

3	1	1,51E-09	6,67E-11	2,46E-09	0,97E-10
	2	1,42E-09	2,33E-11	2,01E-09	3,53E-10
	3	1,40E-09	4,33E-11	2,62E-09	2,57E-10
	średnia	1,44E-09	4,44E-11	2,36E-09	2,36E-10
	δD_e [%]	–	3,08	–	9,97

7. Podsumowanie

Badania przedstawione w niniejszej pracy miały na celu rozpoznanie dwóch aspektów badań sorpcyjnych. Pierwszy z nich dotyczy hipotezy, iż parametry sorpcyjne węgla zmieniają się wraz z kolejnymi cyklami nasywania węgla gazem sorbującym. Zjawisko takie sugerowali między innymi [Ceglarska-Stefańska i Czapliński, 1990, 1991]. Zgodnie z sugestiami autorów, za zmiany parametrów sorpcyjnych odpowiada efekt sorpcyjnego puchnięcia węgla, skutkujący zmianami strukturalnymi zachodzącymi w substancji węglowej, które powodują zwiększenie przestrzeni sorpcyjnej. Wyniki prezentowanych prac nie potwierdzają tej tezy. Zarówno parametry izoterm sorpcji Langmuir'a [Kudasik i Skoczylas, 2014], jak i efektywny współczynnik dyfuzji nie zmienia się w sposób monotoniczny. Obserwacja ta dotyczy obydwu metod metrologicznych.

Kolejny aspekt to rozpoznanie powtarzalności wyznaczania efektywnego współczynnika dyfuzji dla poszczególnych metod pomiarowych. W przypadku komercyjnego urządzenia IGA, w zależności od serii pomiarowej, uzyskiwano niepewności względne z przedziału od 1.39% do 9.67%. Nieznacznie większe niepewności względne uzyskano wykorzystując autorskie urządzenia – sorpcjomat manometryczny, gdzie rozbieżności wyników powtarzalności wynosiły od 2.21% do 12.94%. Ocena powtarzalności wymaga jej odniesienia do typowej zmienności efektywnego współczynnika dyfuzji w GZW. Zgodnie z długoletnim laboratoryjnym doświadczeniem autorów w aspekcie pomiarów współczynnika D_e , w krajowych warunkach przyjmuje on wartości z przedziału $D_e \in (2 \cdot 10^{-10} - 2 \cdot 10^{-8})$ [cm²/s]. W opinii autorów, nawet kilkunastoprocentowe rozbieżności wyników powtarzalności pomiarów kinetyki sorpcji, na tle zmienności tego parametru sięgającego dwóch rzędów wielkości, należy uznać za losowe.

Zbieżność wyznaczania efektywnego współczynnika dyfuzji, pomiędzy poszczególnymi metodami pomiarowymi zawiera się w zakresie 27-64%. Różnice wydają się być duże, jednak należy je odnosić do zmienności współczynnika D_e do jego zmienności w GZW. Ponadto trudno wskazać, które z urządzeń generuje wynik bliższy prawdziwemu. W tym miejscu należy przypomnieć, iż jednym z założeń modelu uniporowego jest skokowa zmiana stężenia gazu otaczającego ziarno w momencie $t = 0$. W przypadku poszczególnych aparatur badawczych założenie to jest spełniane w mniejszym, bądź większym stopniu. Urządzenie IGA, ze względu na pewne ograniczenia techniczne zmienia ciśnienie w komorze pomiarowej w tempie 0.2 bar/min, tak więc w przypadku pomiaru sorpcji przy ciśnieniu 1 bar, osiągnięcie tego poziomu od próżni zajmuje 5 minut. W przypadku sorpcjomatu manometrycznego analogiczna zmiana ciśnienia trwa nie więcej niż kilka sekund, gdzie po otwarciu zaworu na próbkę, gaz otaczający próbkę niemal natychmiast osiąga wymagany poziom ciśnienia. Czynnikiem ten z pewnością jest bardzo istotny w kontekście oznaczania wartości efektywnego współczynnika dyfuzji.

Z przeprowadzonych badań można wysnuć wniosek, że przy wielokrotnych cyklach pomiaru sorpcji efektywny współczynnik dyfuzji nie zmienia się w sposób monotoniczny.

Praca została wykonana w roku 2015 w ramach prac statutowych realizowanych w IMG PAN 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*, Z. Phys. Chem., 25, p. 163-166.
- Ceglarska-Stefańska G., Czapliński A., 1990: *Interrelation between sorption and dilatometric effects in hard coal*, In: Strata as Multiphase Medium, vol. 2, p. 411-441.
- Ceglarska-Stefańska G., Czapliński A., 1991: *The effect of limitation free expansion of hard coal on the sorption of carbon dioxide*, Archives of Mining Sciences, vol. 36, no 4, p. 369-378.
- Crank J., 1975: *The Mathematics of diffusion*, 2nd ed. Oxford.
- Dryński T., 1970: *Ćwiczenia laboratoryjne z fizyki*, Wydanie II poprawione, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa.

- Gawor M., Rysz J., Smolarski A.Z., 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. Litwiniuszyna, Wydawnictwo AGH, Kraków, 399-410.
- Gawor M., Skoczylas N., 2014: *Sorption Rate of Carbon Dioxide on Coal*, *Transport in Porous Media*, Vol. 101, Iss. 2, p. 269-279.
- Kudasik M., Skoczylas N., 2014: *Powtarzalność wyznaczania izoterm sorpcji gazu na różnych aparaturach badawczych przy wielokrotnych cyklach pomiaru*, *Prace Instytutu Mechaniki Górotworu PAN*, Tom 16, nr 1-2, s. 109-117.
- Kudasik M., Skoczylas N., Topolnicki J., Wierzbicki M., 2011: *Wyznaczanie efektywnego współczynnika dyfuzji za pomocą nowatorskiego układu do pomiarów akumulacji i uwalniania gazów z próbek węglowych*, *Prace Instytutu Mechaniki Górotworu PAN*, Tom 13, nr 1-4, s. 37-44.
- Kudasik M., 2013: *Pomiary kinetyki procesów sorpcyjnych zachodzących w układzie węgiel-metan przy wykorzystaniu różnych narzędzi badawczych*, *Prace Instytutu Mechaniki Górotworu PAN*, Tom 15, nr 3-4, s. 15-26.
- Kudasik M., 2016: *The manometric sorptomat – an innovative volumetric instrument for sorption measurements performed under isobaric conditions*, *Measurement Science and Technology*, Vol. 27, No. 3, 035903.
- 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*, Vol. 86, p. 342-348.
- Pini R., Ottiger S., Rajendran A., Storti G., Mazotti M., 2006: *Reliable measurement of near-critical adsorption by gravimetric method*, *Adsorption*, Vol. 12, p. 393-403.
- Timofiejew D.P., 1967: *Adsorptionskinetik*, Lipsk VEB.
- Wierzbicki M., Skoczylas N., 2010: *Wybrane sposoby określania efektywnego współczynnika dyfuzji na podstawie przebiegów kinetyki nasycania/uwalniania gazu z próbki węglowej*, *Prace Instytutu Mechaniki Górotworu PAN*, Tom 12, nr 1-4, s. 43-50.
- Wierzbicki M., 2013: *Changes in the sorption/diffusion kinetics of a coal-methane system caused by different temperatures and pressures*, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, Tom 29, Zeszyt 4, s. 155-168.

The repeatability of measurements of gas sorption kinetics, performed with various research equipment, for multiple measurement cycles

Abstract

Analyzing sorption in the context of investigating the coal-methane system poses a considerable metrological problem. The nature of the processes of methane release/accumulation in the porous coal structure is very complex. The transportation of gas molecules within a grain of coal is described by the diffusion process, which – even in small grains characterized by the typical value of the diffusion coefficient – occurs slowly when compared to filtration and sorption proper. The kinetics of the diffusion process is influenced by numerous factors connected with conducting analytical observations. In order to precisely determine the asymptotic sorption parameters (sorption points), one should wait for the transportation processes to end. There are some hypotheses that numerous repetitions of sorption measurements, performed on the same samples, result in changes in the porous structure of coal, which, in turn, lead to changes of sorption parameters. All these aspects encouraged the authors of the present paper to verify – in an empirical manner – the possibilities of obtaining convergent sorption parameters for multiple repetitions of measurements performed with metrological instruments differing with respect to measurement techniques. The investigations, once completed, showed that – for multiple sorption measurement cycles – the effective diffusion coefficient does not change in a monotonic way.

Keywords: sorption, desorption, diffusion, sorption kinetics, diffusion coefficient