

Uwalnianie metanu z prób węglowych – fizyka zjawiska i metoda pomiarowa

NORBERT SKOCZYLAS, MIROSŁAW WIERZBICKI

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

Streszczenie

W niniejszej pracy znajdują się rozważania teoretyczne poparte testem laboratoryjnym dotyczące analizy emisji metanu z próbek węgla większych niż obecnie wykorzystywana klasa ziarnowa w ocenie metanonośności. W opinii autorów, popartej analizą teoretyczną oraz testami laboratoryjnymi, przy zachowaniu odpowiedniej metodyki pomiarowej możliwe jest skuteczne wykorzystanie prób kawałkowych do rzetelnej oceny zawartości metanu w węglu.

Słowa kluczowe: węgiel, metan, sorpcja dyfuzja

Wstęp

Dominującym surowcem energetycznym występującym na terenie Polski jest węgiel. Stanowi on i przez wiele dziesięcioleci będzie stanowił podstawę krajowej energetyki. Jest gwarantem narodowego bezpieczeństwa energetycznego [Dubiński i in., 2005]. Polska ponadto jest największym europejskim producentem wysokiej jakości węgla koksowego i znaczącym producentem koksu w Unii Europejskiej.

W zależności od prowadzonych analiz, szacuje się, iż utrzymanie mocy produkcyjnych w polskim górnictwie możliwe będzie przez najbliższe kilka do kilkunastu dekad. Wymaga to jednak prowadzenia eksploatacji na większych głębokościach, zwiększania koncentracji wydobywania, osiąganej głównie poprzez zwiększanie długości ścian oraz prowadzenia eksploatacji podziemowej. Wszystkie te czynniki lokują zagrożenia związane z obecnością metanu w węglu na szczycie listy najtrudniejszych problemów, z którymi musi się uporać współczesne górnictwo.

Z punktu widzenia prowadzenia robót górniczych najważniejsza jest rzetelna wiedza, pozwalająca ocenić stopień niebezpieczeństwa, a co za tym idzie podjąć odpowiednie kroki w celu jego minimalizacji. Problem bezpośrednio dotyczy aspektów ochrony zdrowia i życia pracowników, odpowiedniego doboru parametrów sieci wentylacyjnych oraz pozostałych technicznych aspektów wydobywania, jak również względów ekonomicznych w dziedzinie optymalizacji wydatków ponoszonych na walkę z zagrożeniami gazowymi.

Metan występuje jako gaz towarzyszący w większości obecnie eksploatowanych pokładów węglowych. Zagrożenie metanowe związane jest z występowaniem metanu w górotworze i jego uwalnianiem się w wyniku prowadzonej działalności górniczej. Metanowość bezwzględna kopalń węgla kamiennego w GZW, w roku 2014 wynosiła 891.1 mln m³CH₄/rok, co przy wydobywaniu rocznym wynoszącym 72.5 mln ton oznacza metanowość względną 12.3 m³CH₄/Mg. Liderem w metanowości bezwzględnej jest KWK „Pniówek” w Pawłowicach, w której wydzielanie w roku 2014 wyniosło 122.93 mln m³CH₄ [Raport WUG, 2015].

Z metanem w pokładach węgla kamiennego wiąże się również występowanie zagrożenia wyrzutami gazów i skał. Wyrzut gazów i skał rozumiany jest jako zniszczenie skały (węgla) oraz dynamiczne przemieszczenie mieszaniny skalno-gazowej z calizny do wyrobiska przez energię gazów wydzielonych z górotworu, wywołane działaniem czynników geologiczno-górnictwowych, skutkujące powstaniem kawerny powyrzutowej. Aktualnie pokłady zaliczone do zagrożonych bądź skłonnych do występowania wyrzutów metanu i skał znajdują się w obszarach górniczych kopalń „Pniówek”, „Krupiński”, „Borynia-Zofiówka-Jastrzębie” oraz

„Budryk”. Zagrożenie wyrzutami węgla i gazu w kopalniach górnośląskich może wzrastać. Z uwagi na rosnącą głębokość prowadzenia robót górniczych, zagrożone wyrzutami mogą być również inne kopalnie Górnośląskiego Zagłębia Węglowego.

1. Emisja metanu z próbki węgla – fizyka zjawiska

Rzeczą powszechnie znaną jest to, iż metan znajdujący się w węglu występuje w dwóch zasadniczo różnych formach. Są nimi metan zasorbowany na powierzchni porów i mikroszczelin oraz metan wypełniający pory i szczeliny węgla (nie związany z jego powierzchnią), zwany gazem wolnym. Pomiędzy ilością metanu wolnego i zaadsorbowanego ustalony jest stan równowagi, wynikający z ciśnienia metanu, temperatury i objętości przestrzeni porowej. Gaz w postaci sorbowanej może stanowić od około 80% do ponad 90% całości gazu zawartego w węglu [Gray, 1987]. Zdolności sorpcyjne węgla zależą m. in. od własności układu węgiel-gaz takich jak ciśnienie, temperatura, wilgotność, stopień metamorfizmu i skład macerałowy [Charriere i Pokryszka, Behra, 2010; Ceglarska-Stefańska i Brzóska, 1998].

Tradycyjnie proces uwalniania metanu z próbki węgla nazywany bywa desorpcją. Tymczasem fizyka uwalniania metanu obejmuje co najmniej trzy procesy: desorpcję właściwą, dyfuzję oraz filtrację [Pillalamarry et al., 2011]. Desorpcja właściwa, rozumiana jako oderwanie cząstki gazu od granicy faz jest procesem niemalże natychmiastowym [Kawęcka, 1988; Gawor i Skoczylas, 2014]. Transport cząsteczek gazu w obrębie ziarn daje się opisać jako złożenie kilku typów dyfuzji w zróżnicowanym systemie porowym sorbentu [Crosdale et al., 1998]. Dyfuzja jest napędzana gradientem stężenia cząstek zdeponowanego gazu. W skali makroskopowej, w systemie szczelin i spękań ma miejsce filtracja gazu napędzana gradientem ciśnienia porowego. Emisja gazu z węgla wywołana jest obniżeniem ciśnienia (pośrednio stężenia) otaczającego go gazu. W warunkach *in situ* sytuacja ta związana jest z prowadzeniem robót górniczych. Pierwotne ciśnienie porowe gazu w pokładzie jest wyższe od ciśnienia atmosferycznego w wyrobisku. W wyniku drażenia wyrobiska lub prowadzenia eksploatacji ciśnienie to ulega obniżeniu jako skutek spękania calizny węglowej oraz występowania procesu filtracji. Prowadząc badania własności układu węgiel-metan w warunkach laboratoryjnych, desorpcję wywołujemy obniżeniem ciśnienia gazu otaczającego ziarniste próbki węgla.

Opisując kinetykę procesu uwalniania metanu z prób ziarnowych, zakładamy iż desorpcja właściwa zachodzi natychmiastowo a filtracyjny przepływ gazu w przestrzeniach międzyziarnowych jest na tyle szybki w porównaniu z dyfuzją (we wnętrzu ziarna), że nie opóźnia desorpcji właściwej. Wówczas o kinetyce uwalniania gazu decyduje proces dyfuzji wywołany gradientem stężenia. Zakładany jest także praktyczny brak większych szczelin i spękań w próbkach ziarnowych. Można więc stwierdzić, iż obserwując czasowy przebieg emisji metanu z próbki węgla analizujemy proces dyfuzji. Oczywiście pomiędzy transportem gazu opartym o zjawiska dyfuzji i filtracji istnieje tylko pewna „umowna” granica. W szczególności, gdy rozmiar ziarn wzrasta i przechodzimy do prób kawałkowych, możemy co najwyżej mówić o pewnym ekwiwalencie ziarna, zdeterminowanego szczelinowością próby kawałkowej. Jednak wciąż „wąskim gardłem” emisji gazu pozostanie proces dyfuzji, a różnica pomiędzy badaniami niskich klas ziarnowych, a próby kawałkowej polegać będzie na mało precyzyjnej możliwości określenia owej ekwiwalentnej klasy ziarnowej. Trudno więc ustalać w takim przypadku wartość współczynnika dyfuzji, można natomiast mieć pewność, iż wybierając odpowiednio duże „kawałki” węgla (kilku centymetrowe) emisja metanu będzie trwała bardzo długo.

Przyjrzyjmy się procesowi dyfuzji metanu w węglu. Analityczne rozwiązanie równania dyfuzji Ficka stosownego dla modelu uniporowego można znaleźć u Cranka [Crank, 1975]. Zmiany rozkładu stężenia $c(r, t)$ cząstek zdeponowanego gazu są opisywane równaniem:

$$\frac{\partial c(r, t)}{\partial t} = \frac{D}{1 + \Gamma} \nabla^2 c(r, t) = D^* \nabla^2 c(r, t), \quad D^* = \frac{D}{1 + \Gamma} \quad (1)$$

gdzie: D jest efektywnym współczynnikiem dyfuzji, Γ jest współczynnikiem izotermy Henry’ego.

Rozwiązanie tego równania, w określonych warunkach początkowych i brzegowych ma postać:

$$c(r, t) = c_1 + \frac{2R(c_1 - c_0)}{\pi r} - \sum_1^{\infty} \left[\frac{(-1)^n}{n} \sin\left(n \frac{\pi r}{R}\right) \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D^* t}{R^2}\right) \right] \quad (2)$$

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

$$M(t) = \frac{4\pi R^3}{3} \left[c_1 + (c_0 - c_1) \frac{6}{\pi^2} \sum_1^{\infty} \left[\frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D^* t}{R^2}\right) \right] \right] \quad (3)$$

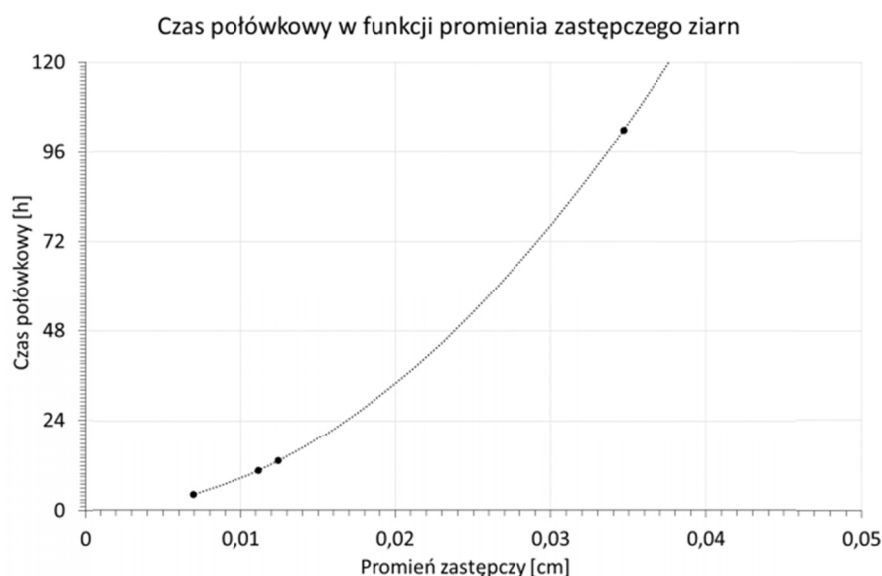
rozszerzając rozwiązanie (3) na klasę ziarnową, zawierającą kuliste ziarna otrzymujemy:

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

gdzie:

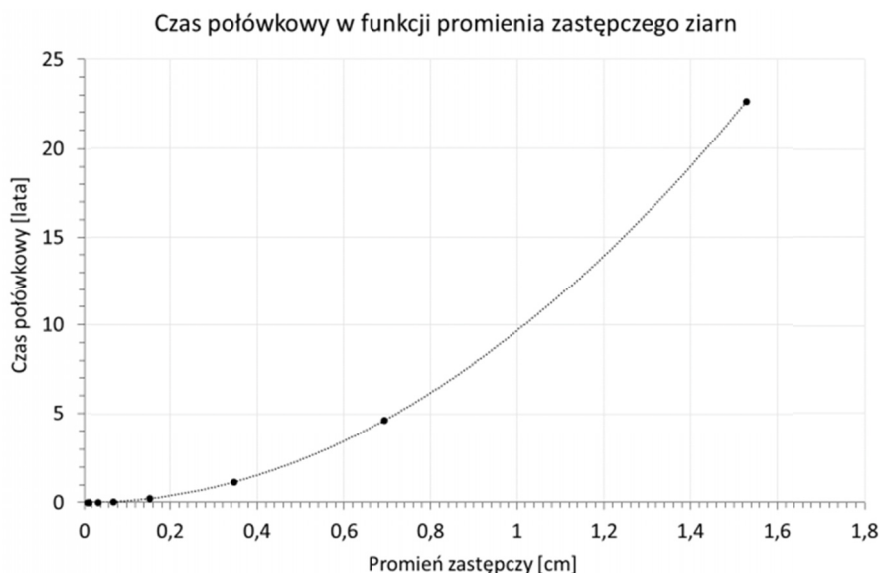
- c_0 – jest początkowym stężeniem gazu zdeponowanego w węglu,
- c_1 – jest granicą do której, w miarę upływu czasu zmierza stężenie gazu pozostającego w węglu.
- $M(t)$ – jest całkowitą masą gazu uwolnionego z węgla w chwili czasu t ,
- $M(\infty)$ – jest granicą do której w miarę upływu czasu zmierza masa uwolnionego gazu,
- R_z – to tzw. promień zastępczy ziarna dla klasy ziarnowej.

Wzór ten ma postać szeregu, który jest stosunkowo szybko zbieżny. Analizując postać wzoru, łatwo dostrzec, iż w mianowniku w kwadracie znajduje się „promień zastępczy” reprezentujący wielkość klasy ziarnowej. Dla relatywnie niskich klas ziarnowych węgla (np. 0.02-0.025 cm, $R_z = 0,011$ cm) oraz typowych wartości współczynnika dyfuzji na poziomie 10^{-10} [cm²/s] czas potrzebny na emisję około 50% (czas „połówkowy”) zakumulowanego pierwotnie metanu wynosi ponad 10 h. Jeśli jednak klasa ziarnowa będzie większa, czas ten znacznie się wydłuży – rys. 1a.



Rys. 1a. Emisja metanu z ziarnowej próbki węgla – czas połówkowy w funkcji promienia zastępczego – wykres dla małych ziarn

Gdy przejdziemy z rozmiarami ziarn do wartości powyżej centymetra (np. klasy ziarnowej 1-2 cm, $R_z = 0,7$ cm) wówczas (rys. 1b.) emisja 50% pierwotnie zakumulowanego metanu w węglu będzie trwała prawie 5 lat! Oczywiście w tym przypadku mówimy o „ekwiwalentnym” rozmiarze ziarn, gdyż trudno wyeliminować efekt sieci spękań, który przy omawianych rozmiarach będzie się ujawniał, a sam termin ziarno użyty jest umownie. Przeprowadzenie badań metanonośności w oparciu o próby kawałkowe o rozmiarach kilkunastocentymetrowych, pobranych w możliwie krótkim czasie od zakończenia pracy kombajnu lub po wykonaniu robót strzałowych, przy wykorzystaniu odpowiedniej aparatury pozwoli na rzetelną ocenę zawartości metanu w węglu, gdyż ilość gazu, którego emisja nastąpiła pomiędzy zakończeniem urabiania (lub robót strzałowych), a umieszczeniem próby kawałkowej w urządzeniu jest minimalna.



Rys. 1b. Emisja metanu z ziarnowej próbki węgla – czas połówkowy w funkcji promienia zastępczego, dla większych ziarn

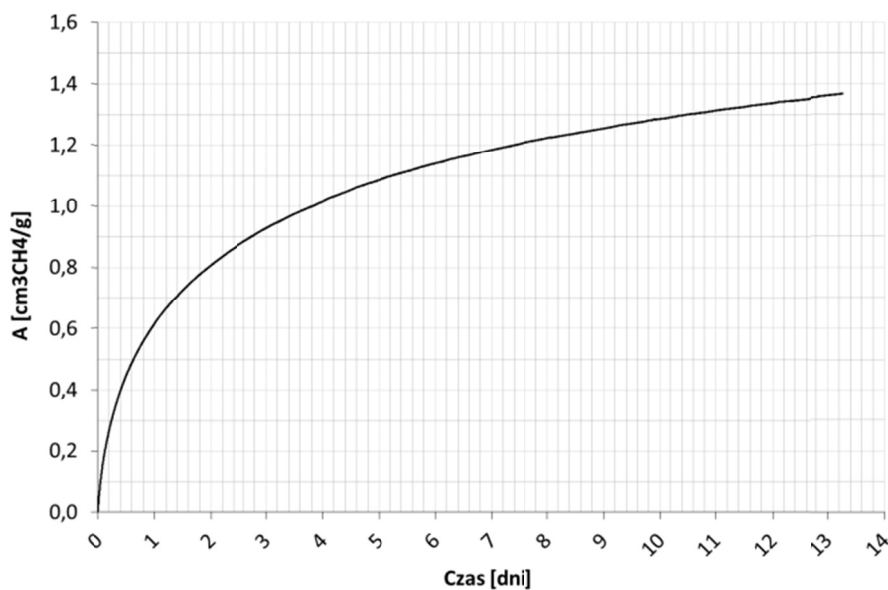
2. Badania laboratoryjne

W celu rozszerzenia rozpatrywań poza rozważanie teoretyczne, wykonany został test nasycania krążków wyciętych z litych kawałków węgla z Kopalni Węgla Kamiennego „Brzeszcze”). Krążki o średnicy około 12 mm i wysokości około 1 mm, wycięte z prób kawałkowych węgla rys. 2.



Rys. 2. Krążki węgla wycięte z prób kawałkowych

Krążki te poddane zostały badaniom na wadze sorpcyjnej IGA (Intelligent Gravimetric Analyzer - Hiden Isochema). Po 3 tygodniowym odgazowaniu w temperaturze 80°C, w próżni 10⁻⁸mbar, nasycano je metanem (rys. 3). Jak można zaobserwować na wykresie, obserwacja trwająca 2 tygodnie jest stanowczo za krótka, by przedstawić cały proces. Po jednej dobie zaledwie około 30% metanu uległo zasorbowaniu. Warto podkreślić, iż największy gradient stężenia metanu występował w kierunku równoległym do osi krążków, więc transport metanu w kierunku doń prostopadłym praktycznie można pominąć. Pomiar ten można więc porównać do nasycania ziarn kulistych o promieniu około 0,5mm. Należy ponadto podkreślić, iż obróbka węgla, w wyniku której wycięte zostały krążki mogła spowodować powstanie dodatkowych spękań.



Rys. 3. Kinetyka nasycania metanem badanego krążka węglowego

3. Wniosek końcowy

Jeśli przyjmiemy, iż kinetyka procesu zmienia się z kwadratem promienia ziarn, wykorzystanie prób kawałkowych o średnicach kilkucentymetrowych przełoży się na kilkusetkrotne spowolnienie procesu emisji metanu z węgla. Zarówno rozważania modelowe, jak i eksperymentalne nie pozostawiają wątpliwości – kilkucentymetrowe próby kawałkowe, pobrane możliwie szybko po zatrzymaniu drażenia wyrobiska zawierają niemalże cały pierwotnie zakumulowany metan.

Praca została wykonana w roku 2015 w ramach prac statutowych realizowanych w IMG PAN w Krakowie, finansowanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Literatura

- Charriere D., Pokryszka Z., Behra P.: *Effect of pressure and temperature on diffusion of CO₂ and CH₄ into coal from the Lorraine basin (France)*. International Journal of Coal Geology, Vol. 81, Iss. 4, 373-380, 2010.
- Ceglarska-Stefańska G., Brzóska K., 1998: *Effect of Coal Metamorphism on Methane Desorption*. Fuel 77, s. 645-648.
- Crank J.: *The Mathematics of diffusion*. 2nd ed. Oxford Univ. Press, London, 1975.
- Crosdale P.J., Beamish B.B., Valix M., 1998. *Coal bed methane sorption related to coal composition*. International Journal Coal Geology 35(1-4), 147-158.
- Dubiński J., Turek M., Aleksa H.: *Węgiel kamienny dla energetyki zawodowej w aspekcie wymogów ekologicznych*. Prace Naukowe GIG Górnictwo i Środowisko, 2/2005.
- Gawor M., Skoczylas N.: *Sorption Rate of Carbon Dioxide on Coal*. Transport in Porous Media, 2014, Vol. 101, Iss. 2, p. 269-279.
- Gray J.: *Reservoir Engineering in Coal Seams: Part 1-The Physical Process of Gas Storage and Movement in Coal Seams*. SPE Reservoir Engineering, vol. 2, no 1, 1987.
- Kawęcka J.: *Sorpcja gazów i par a właściwości polskich węgla kamiennych jako układów dyspersyjnych*. Zeszyty Naukowe AGH, Chemia Zeszyt 8, 1998.
- Pillalamarry M., Harpalani S., Shimin Liu: *Gas diffusion behavior of coal and its impact on production from coalbed methane reservoirs*. International Journal of Coal Geology, 86 (4) (2011), p. 342-348.
- WUG, 2015: Raport: Stan bezpieczeństwa i higieny pracy w górnictwie. http://www.wug.gov.pl/bhp/stan_bhp_w_gornictwie

Methane release from coal samples – physical processes and the measurement method**Abstract**

This paper summarises the theoretical studies and laboratory testing of methane emissions from coal samples larger than the grain size grades typically used in evaluations of methane-bearing capacity. According to the authors recalling the theoretical and experimental data, application of the adequate methodology allows the methane contents in coal bit samples to be reliably evaluated.

Keywords: coal, methane, sorption, diffusion