

# Przegląd laboratoryjnych metod i narzędzi pomiarowych układu węgiel-metan

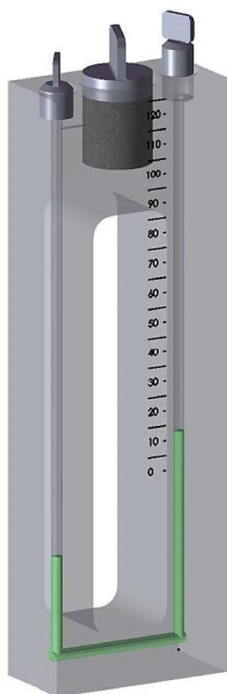
MATEUSZ KUDASIK

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

## Streszczenie

W pracy dokonano przeglądu metod i narzędzi pomiarowych do sorpcyjnych badań układu węgiel-metan. Przegląd dotyczył analizy literatury, jak również urządzeń komercyjnie dostępnych. Metody pomiarowe stosowane w górnictwie węgla kamiennego dzielą się na bezpośrednie i pośrednie. W pracy dokonano krótkiego opisu obu z nich. Przedstawiono również dostępne narzędzia do pomiarów sorpcyjnych układu węgiel-metan. Sorpcyjne narzędzia pomiarowe podzielono na trzy grupy: wolumetryczne, grawimetryczne i przepływowe. Przedstawiono krótki opis działania przykładowych urządzeń pomiarowych układu węgiel-metan.

**Słowa kluczowe:** narzędzia sorpcyjne, aparatura pomiarowa, sorpcja metanu, węgiel



Rys. 1. Desorbometr manometryczny DMC-2

## 1. Wstęp

Stosowane w górnictwie węgla kamiennego metody i narzędzia pomiarowe do badań układu węgiel-metan podzielić można na laboratoryjne oraz używane w kopalniach. Urządzenia stosowane w warunkach *in situ* charakteryzuje zwykle niski stopień skomplikowania ich budowy. Ze względów bezpieczeństwa, są to często urządzenia analogowe np. desorbometr manometryczny DMC-2 (rys. 1). Metody i narzędzia laboratoryjne są znacznie bardziej skomplikowane i rozbudowane, toteż niniejsza praca dotyczy przeglądu dostępnych rozwiązań laboratoryjnych.

## 2. Metody pomiarowe stosowane do oznaczania metanonośności

Eksploracji pokładów węgla towarzyszy uwalnianie się metanu do atmosfery kopalnianej. Określenie ilości uwalnianego metanu jest niezwykle istotnym czynnikiem z punktu widzenia oceny zagrożenia metanowego i wyrzutowego. Ocena ta jest podstawą do podjęcia profilaktyki zwalczania zagrożenia już na etapie przygotowania i udostępniania nowych rejonów eksploatacyjnych. Poziom zagrożenia metanowego i wyrzutowego w polskim górnictwie węglowym określany jest przede wszystkim na podstawie parametru metanonośności  $M_n$ , rozumianej jako objętościowa ilość metanu pochodzenia naturalnego, zawarta w jednostce wagowej w głębi calizny węglowej. Metanonośność jest jednym z najważniejszych parametrów decydujących o zagrożeniu naturalnym we wszystkich zagłębach węglowych świata [Wierzbicki i Skoczylas, 2014].

Przez lata powstało wiele metod i narzędzi pomiarowych do oceny zawartości metanu w pokładzie węglowym. Metody oznaczania metanonośności pokładu węglowego podzielić można na:

- metody bezpośrednie – w których metanonośność pokładu wyznaczana jest w laboratoriach badawczych poprzez bezpośrednie odgazowanie próbek węgla pobranych z pokładu do hermetycznie zamykanych zbiorników [PN-G-44200:2013-10, 2013].
- metody pośrednie – w których metanonośność oceniana jest na podstawie porównania między sobą niektórych parametrów charakteryzujących układ węgiel-gaz wyznaczanych laboratoryjnie i mierzonych *in situ*.

## 2.1. Metody bezpośrednie

Bezpośrednie metody oznaczania metanonośności pokładów węglowych należą do metod dokładnych. Wyznaczanie metanonośności za ich pomocą może być realizowane jedynie przez wyspecjalizowane laboratoria badawcze posiadające odpowiednie uprawnienia rzeczoznawcy do spraw ruchu zakładu górniczego w zakresie zagrożenia metanowego [Ryszka i Sporysz, 2008].

Metody oznaczania metanonośności stosowane w polskim górnictwie węglowym rozwijane są już od lat pięćdziesiątych ubiegłego wieku, kiedy to wdrożono bezpośrednią metodę naczyń zamkniętych używaną przez Peters'a i Warnecke'a w Niemczech od lat trzydziestych ubiegłego wieku [Peters i Warnecke, 1933]. W metodzie tej próbki rdzenia pobierane do hermetycznie zamkniętych pojemników, podlegały dwukrotnemu odgazowaniu w laboratorium. W pierwszej fazie określano ilość gazu, który uwolnił się z próbki rdzeniowej do pojemnika. Następnie rdzeń ten ulegał zmieleniu, co pozwalało uwolnić pozostałą część gazu w nim zawartą. Oznaczona zawartość metanu w próbce węgla, podlegała korekcie wynikającej ze strat gazu w trakcie procesu pobrania próbki.

W następnych latach powstawały kolejne metody bezpośrednie do określania metanonośności pokładów węglowych. W latach siedemdziesiątych ubiegłego stulecia w Głównym Instytucie Górnictwa opracowano bezpośrednią metodę otworową do określania zawartości metanu w pokładach węgla. Metoda ta została dostarczona wraz z aparatem do odgazowania próbek (tzw. AOP) [Główny Instytut Górnictwa, 1976] i ściśle precyzowała ona sposób i miejsce pobierania próbek węgla w warunkach *in situ*. Rozdrobienie i odgazowanie próbki odbywało się w hermetycznym zbiorniku, do którego próbka była pobierana. Ocena metanonośności uwzględniała bilans ilości gazu utraconego, gazu desorbującego oraz gazu resztkowego.



Rys. 2. MOD-1 aparat do odgazowania próbek węgla

Bezpośrednia metoda otworowa była stosowana przez lata, a jej kolejne modyfikacje obejmowały sposób i miejsce pobierania próbek. W latach dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku, w Głównym Instytucie Górnictwa opracowany został nowy, wyposażony w pompę próżniową, aparat do odgazowania próbek węgla MOD-1 (rys. 2).

MOD-1 jest urządzeniem nadal wykorzystywanym do określania metanonośności pokładów węglowych bezpośrednią metodą otworową. Obecna metodyka pomiaru metanonośności opiera się na polskiej normie [PN-G-44200:2013-10, 2013].

## 2.2. Metody pośrednie

Określanie metanonośności pokładów węgla kamiennego metodami pośrednimi opiera się na wykorzystaniu istniejących współzależności pomiędzy parametrami gazowymi (np. wskaźnik intensywności desorpcji, izoterma sorpcji, itp.), technicznymi (np. zawartość części lotnych, popiołu w węglu), teksturalnymi (np. porowatość) oraz termodynamicznymi (np. ciśnienie złożowe gazu, temperatura w wyrobisku, itp.). Zaletami tych metod są prostota i szybkość uzyskiwania wyników, dzięki czemu mogą być one często stosowane. Wadą metod pośrednich jest otrzymywanie przybliżonych wartości metanonośności [Borowski, 1975].

Najpopularniejszą metodą pośrednią wyznaczania metanonośności jest metoda desorbometryczna. W warunkach polskiego górnictwa węglowego metoda desorbometryczna stosowana jest od wielu lat. Ocena

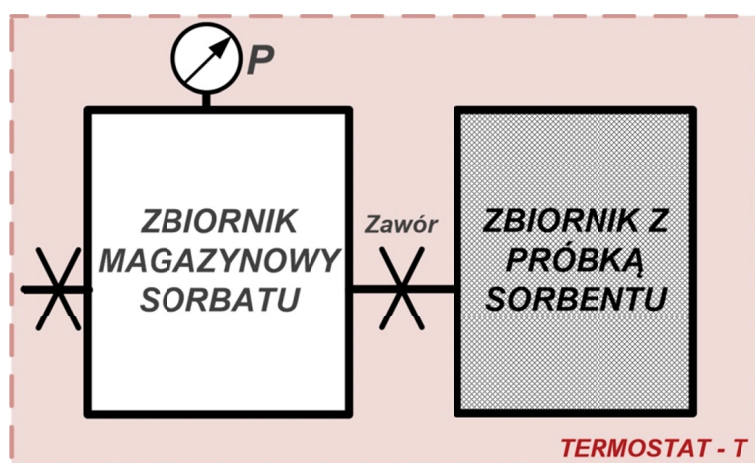
zawartości metanu w pokładzie węglowym za jej pomocą opiera się na wykorzystaniu zależności pomiędzy wartością wskaźnika desorpcji, a metanonością węgla. Badania statystyczne przedstawione w pracy [Wierzbicki, 2012] wykazały, że zastosowanie równania Langmuir'a pozwala powiązać tą zależnością parametry  $Mn$  i  $dp$ . Przy zastąpieniu w tym równaniu parametru ciśnienia  $p$  – wskaźnikiem intensywności desorpcji  $dp$ , parametr sorpcji  $a$  – metanonością  $Mn$ , możliwe jest oszacowanie metanoności pokładów węglowych na podstawie wyników pomiarów wskaźników intensywności desorpcji. Niepewność takiego oszacowania określona została na poziomie 24%. Jako porównanie podano wyniki pomiarów bezpośrednich, gdzie cztery niezależne laboratoria wyznaczały metanoności tego samego pokładu, a uzyskane rozbieżności wyników wyniosły 20%.

### 3. Laboratoryjne narzędzia pomiarowe układu węgiel-metan

Oprócz metod i narzędzi pomiarowych stosowanych *in situ*, a także tych które służą do oznaczania metanoności pokładów węglowych, istnieje jeszcze szereg urządzeń laboratoryjnych do badań dodatkowych parametrów układu węgiel-gaz. Urządzenia te umożliwiają między innymi określanie pojemności sorpcyjnej, wyznaczanie izoterm sorpcji bądź też pomiar parametrów niezbędnych do oznaczenia efektywnego współczynnika dyfuzji. Laboratoryjne urządzenia do pomiarów układu węgiel-gaz podzielić można na trzy podstawowe grupy:

- urządzenia wolumetryczne,
- urządzenia grawimetryczne,
- urządzenia przepływowe.

W pracach dotyczących pomiarów układu węgiel-gaz najczęściej spotykanymi rozwiązaniami są urządzenia wolumetryczne [Ceglarska-Stefańska i in., 2008; Zarębska i in., 2012; Baran i in., 2012]. W pracy [Pillalamarry i in., 2011] autorzy prezentują najbardziej typowe wolumetryczne rozwiązanie konstrukcyjne, w którym zastosowano dwa, połączone są ze sobą za pomocą zaworu, zbiorniki o znanych objętościach (rys. 3). W jednym ze zbiorników umieszczana jest próbka z sorbatem. Drugi ze zbiorników stanowi magazyn gazu przeznaczony na sorpcję. W momencie rozpoczęcia rejestracji otwierany jest zawór pomiędzy zbiornikami. Znając ciśnienie początkowe oraz rejestrując jego zmiany po połączeniu zbiorników, wyznaczana jest ilość zasorbowanego w próbce gazu.

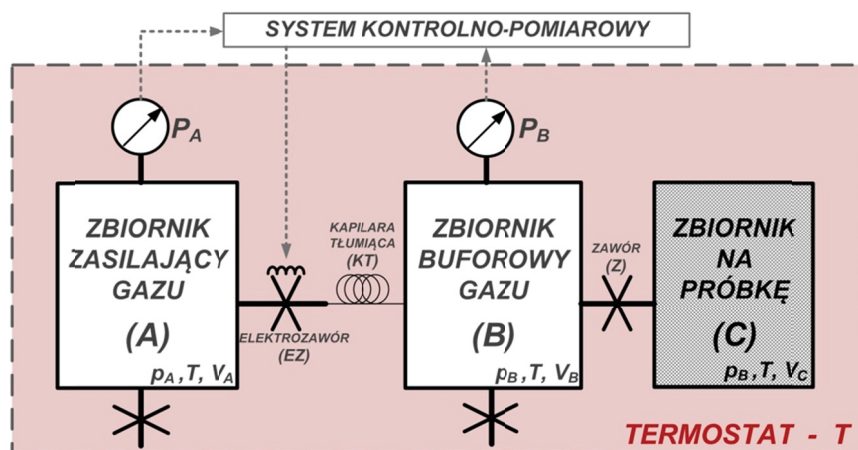


Rys. 3. Schemat ideowy typowego wolumetrycznego urządzenia sorpcyjnego

Rozwiązanie takie posiada bardzo prostą konstrukcję, przez co jest bardzo łatwe w obsłudze. Posiada ono jednak kilka wad. Przede wszystkim pomiar nie odbywa się w warunkach izobarycznych. Do momentu zakończenia szeregu procesów związanych z transportem i sorpcją gazu w próbce, wartość ciśnienia w obu zbiornikach spada. Rezultaty pomiaru są odczytywane w stanie równowagi sorpcyjnej. Aby wykorzystać rejestrację nieustalonej fazy procesu do wyznaczenia efektywnego współczynnika dyfuzji, konieczne staje się uzyskanie rozwiązania równania dyfuzji w warunkach odpowiadających eksperymentowi. Nie można skorzystać z rozwiązania analitycznego dla modelu uniporowego, którego zastosowanie wymaga

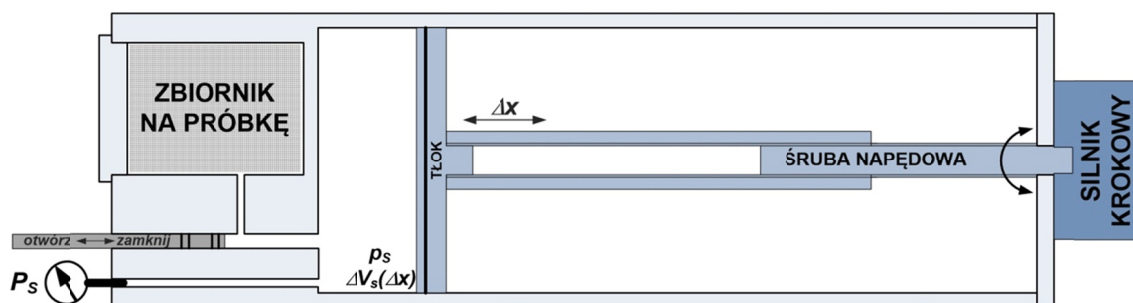
izobarycznych warunków w trakcie sorpcyjnej akumulacji gazu, poprzedzonych skokową zmianą ciśnienia [Wierzbicki, 2011].

Przykładem wolumetrycznego urządzenia sorpcyjnego udoskonalonego o pracę w warunkach izobarycznych jest sorpcjomat manometryczny zbudowany w Instytucie Mechaniki Górniczej PAN [Kudasik, 2011]. W stosunku do typowego urządzenia wolumetrycznego, sorpcjomat manometryczny został rozbudowany o dodatkowy zbiornik buforowy, w którym utrzymywane jest stałe ciśnienie w trakcie pomiaru. Stabilizacja ciśnienia gazu, w trakcie pomiaru, odbywa się w połączonych zbiornikach B i C (rys. 4). Gaz ze zbiornika A do zbiornika B napływa poprzez elektrozawór EZ i kapilarę tłumiącą KT. Elektrozawór EZ sterowany jest dwustanowym regulatorem, zrealizowanym w systemie DasyLab. Na wejście tego regulatora kierowany jest sygnał z przetwornika ciśnienia  $P_B$ , na podstawie którego regulator decyduje o konieczności otwarcia lub zamknięcia elektrozaworu EZ. Otwarcie elektrozaworu wywołuje skokowy przyrost ciśnienia  $p_B$ , kompensujący ubytek gazu wywołany sorpcją. Ilość gazu związanego sorpcyjnie wyznaczana jest jako wynik bilansu zawartości tych trzech zbiorników.



Rys. 4. Schemat ideowy udoskonalonego urządzenia sorpcyjnego – sorpcjomatu manometrycznego

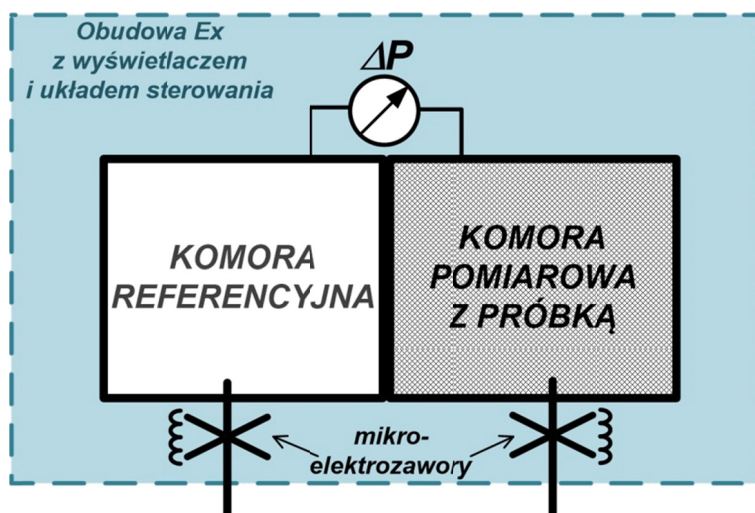
Innym przykładem wolumetrycznego urządzenia sorpcyjnego pracującego w warunkach izobarycznych jest sorpcjomat tłokowy zbudowany w Instytucie Mechaniki Górniczej PAN [Kudasik, 2012]. Sorpcjomat tłokowy (rys. 5) wyposażony jest w cylinder z tłokiem poruszającym się przez silnik krokowy za pośrednictwem śruby napędowej. Pomiar ilości gazu biorącego udział w procesach sorpcyjnych odbywa się na podstawie rejestracji przemieszczenia  $\Delta x$  tłoka, proporcjonalnego do zmian objętości gazu wywołanej sorpcją, przy stałym ciśnieniu pomiaru  $p_s$ . Przemieszczenie tłoka wyznacza pozycja osi wirnika silnika krokowego. Wirnik silnika krokowego obraca się skokowo, po zadaniu impulsu sterującego. Przemieszczenie tłoka wyznacza objętość gazu  $\Delta V_s$  zasorbowanego w próbce, mierzona w warunkach temperatury i ciśnienia pomiaru.



Rys. 5. Schemat ideowy działania sorpcjomatu tłokowego

Kolejnym przykładem sorpcyjnego urządzenia wolumetrycznego jest również cyfrowy rejestrator emisji metanu CREM [Skoczylas i in., 2015] do oceny desorbowlanej zawartości metanu. Urządzenie to może pracować zarówno w warunkach laboratoryjnych, jak i kopalnianych. Próbkę węgla przeznaczanego

do badań pobierana jest w warunkach dołowych i umieszczana w analizatorze. CREM składa się z dwóch komór: referencyjnej i pomiarowej (rys. 6). Za pomocą różnicowego przetwornika ciśnienia  $\Delta P$  rejestrowane jest ciśnienie różnicowe pomiędzy komorami, będące miarą desorpcji. Komory połączone są z otoczeniem za pomocą mikro-elektrozaworów, które domyślnie są zamknięte. Emisja metanu z ziarnistej próbki węgla, umieszczonej w komorze pomiarowej, powoduje przyrost ciśnienia względem komory referencyjnej. W momencie zbliżenia się wartości ciśnienia różnicowego do górnego zakresu pomiarowego przetwornika ciśnienia  $\Delta P$ , następuje otwarcie mikro-elektrozaworów na około 0.1 s. Powoduje to wyrównanie się ciśnienia różnicowego. Opisany schemat powtarzany jest cyklicznie, aż do momentu zakończenia procesu emisji metanu z próbki.

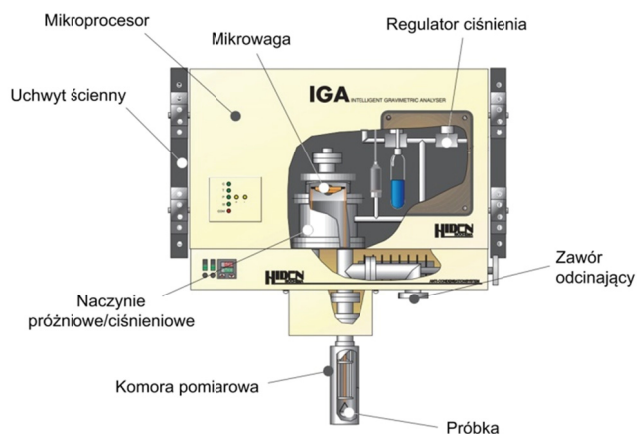


Rys. 6. Schemat ideowy cyfrowego rejestratora emisji metanu CREM

W Kopalni Doświadczalnej „Barbara” Głównego Instytutu Górnictwa powstała udoskonalona, cyfrowa wersja desorbometru DMC-2. Elektroniczny przyrząd „Barbara” służy do pomiaru intensywności desorpcji gazu z węgla i szacunkowej zawartości metanu pochodzenia naturalnego w węglu – metanonośności [Stączek i Simka, 2004]. Urządzenie to, w sposób zautomatyzowany, dokonuje pomiaru wskaźnika intensywności desorpcji jednoninutowej i dwuminutowej  $dp$ . Następnie na podstawie wartości obu wskaźników szacuje metanonośności pokładu węglowego.

Inną grupą narzędzi stosowanych w laboratoryjnych badaniach sorpcyjnych są urządzenia grawimetryczne [Benham i Ross, 1989]. Przykładami urządzeń grawimetrycznych są komercyjnie dostępne produkty zagranicznych firm:

- IsoSORP (*Gravimetric Sorption Analyzer*) firmy Rubotherm,
- DVS Advantage (*Dynamic Vapor Sorption*) firmy Surface Measurement Systems,
- IGA-001 (*Intelligent Gravimetric Analyzer*) firmy Hiden Isochema (rys. 7).



Rys. 7. Schemat ideowy i zdjęcie urządzenia grawimetrycznego IGA-001

Urządzenia grawimetryczne rejestrują zmiany ciężaru próbki związane z procesami sorpcyjnymi. Pomiar prowadzony jest w warunkach stałego ciśnienia. Wśród potencjalnych wad należy wymienić skomplikowaną budowę tego typu przyrządów oraz konieczność uwzględnienia siły wyporu w ostatecznym wyniku. Należy ponadto dodać, iż ze względu na stopień złożoności urządzeń grawimetrycznych, koszty ich zakupu są bardzo wysokie, co wiąże się z koniecznością poniesienia wysokich nakładów finansowych przy wyposażeniu laboratorium w tego typu aparaturę.

Urządzenia przepływowe wykorzystywane są stosunkowo rzadko. Największy problem polega na dostarczeniu przepływomierza gazowego o bardzo wysokiej czułości, przy jednocześnie szerokim zakresie pomiarowym. Zwykle urządzenia przepływowe wykorzystywane są w badaniach związanych z analizami filtracji gazu przez ośrodki porowate [Skoczyła, 2015]. Budowa i testy tego typu przyrządu opisane zostały w pracach [Topolnicki i in., 2009; Kudasik i Topolnicki, 2010]. W celu rozszerzenia zakresu pomiarowego twórcy przyrządu zastosowali przepływomierz wielozakresowy.

Ilość dostępnych narzędzi pomiarowych do laboratoryjnych badań sorpcyjnych układu węgiel-gaz jest ograniczona. Niektóre dostępne rozwiązania bazują na metodach sprzed kilkudziesięciu lat, jak na przykład typowe narzędzia wolumetryczne pracujące w warunkach zmiennego ciśnienia. Inne rozwiązania, bazujące na metodach przepływowych, posiadają ograniczenia metrologiczne, stąd są rzadko wykorzystywane w pomiarach sorpcyjnych. Urządzenia grawimetryczne z kolei, pomimo wysokiej dokładności i ogromnych możliwości metrologicznych, są niezwykle drogimi rozwiązaniami, a ich zakup jest dla wielu laboratoriów badawczych nieosiągalny finansowo.

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

## Literatura

- Baran P., Rogozińska J., Zarębska K., Porada S.: *Analiza układu węgiel kamienny-gaz pod kątem intensyfikacji wydobycia metanu z użyciem ditlenku węgla*. Przemysł Chemiczny, t. 93 nr 12, 2014, 2008-2012.
- Benham M.J., Ross D.K.: *Experimental determination of absorption-desorption isotherms by computer controlled gravimetric analysis*. Z. Phys. Chem., Vol. 163, 1989, Pages 25-32.
- Borowski J.: *Nowe metody określania metanonośności pokładów węglowych*. Przegląd Górniczy, Nr 10, 1975, 399-406.
- Ceglarska-Stefańska G., Zarębska K., Wolszczak J.: *Sorption of pure components and mixtures CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> on hard coals*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, t. 24, z. 4/1, 2008, 123-131.

- Główny Instytut Górnictwa, Kopalnia Doświadczalna „Barbara”: *Metoda bezpośrednia – otworowa określania zawartości metanu w pokładach węgla*. praca nr 530002101/36, 1976.
- Kudasik M., Skoczylas N., Topolnicki J., Wierzbicki M.: *Wyznaczanie efektywnego współczynnika dyfuzji za pomocą nowatorskiego układu do pomiarów akumulacji i uwalniania gazów z próbek węglowych*. Prace Instytutu Mechaniki Górniczej PAN, Tom 13, nr 1-4, 2011, s. 37-44.
- Kudasik M., Topolnicki J.: *Masowy przepływomierz kapilarny do badań kinetyki uwalniania zasorbowanego gazu*. Prace Instytutu Mechaniki Górniczej PAN, Tom 12, nr 1-4, 2010, s. 27-33.
- Kudasik M.: *Sorpcjomat krokowy – nowatorska aparatura do pomiarów sorpcyjnych w warunkach stałego ciśnienia gazu*. Prace Instytutu Mechaniki Górniczej PAN, Tom 14, nr 1-4, 2012, s. 33-43.
- Peters K., Warnecke A.: *Physikalische und chemische Untersuchungen und über Flozgas*. Gluckauf, no. 50, 1933.
- Pillalamarri M., Harpalani S., Liu S.: *Gas Diffusion behavior of coal and its impact on production from coalbed methane reservoirs*. International Journal of Coal Geology, Vol. 86, 2011, Pages 342–348.
- PN-G-44200:2013-10: *Górnictwo – Oznaczanie metanonośności w pokładach węgla kamiennego – Metoda zwiercinowa*. Polski Komitet Normalizacyjny, 2013.
- Ryszka M., Sporysz G.: *Weryfikacja bezpośredniej metody oznaczania metanonośności pokładów węgla stosowanej w polskim górnictwie węgla kamiennego. Część I – przegląd metod oznaczania metanonośności węgla*. Bezpieczeństwo Pracy i Ochrona Środowiska w Górnictwie, Wyższy Urząd Górniczy, nr 8, 2008, 3-8.
- Skoczylas N., Kudasik M., Wierzbicki M., Murzyn T.: *New instruments and methods for analysing the coal-methane system*. Studia Geotechnica et Mechanica, Vol. 37, No. 1, 2015, 85-92.
- Skoczylas N.: *Determining the gas permeability coefficient of a porous medium by means of the bubble-counting flow meter*. Measurement Science and Technology, Vol. 26, 2015, 085004.
- Stączek, A., Simka, A.: *Graniczny wskaźnik intensywności desorpcji gazu z węgla jako podstawowy parametr zagrożenia wyrzutowego charakteryzujący stopień nasycenia gazem pokładów węgla*. Mechanizacja i Automatyzacja Górnictwa, R. 42, nr 12, 2004, 20-36.
- Topolnicki J., Kudasik M., Skoczylas N., Sobczyk J.: *Low cost capillary flow meter*. Sensors and Actuators A: Physical, Vol. 152, Issue 2, 18 June 2009, Pages 146-150.
- Wierzbicki M., Skoczylas N.: *Evaluation and management of the gas and rock outburst hazard in the light of international legal regulations*. Archives of Mining Sciences, vol. 59(4), 2014, 1119-1129.
- Wierzbicki M.: *Effect of selected simplifications of the unipore model upon the result of the study of the diffusion coefficient*. Archives of Mining Sciences, vol. 56(4), 2011, 761-776.
- Wierzbicki M.: *Statistical relationship between methane desorption rate index and coalbed methane content on the basis of coal mine “Zofiówka” measurements*. AGH Journal of Mining and Geoengineering, Vol. 36, no. 3, 2012, 395-404.

## An overview of laboratory methods and tools for taking measurements of the coal-methane system

### Abstract

The study provides an overview of methods and techniques used in sorption measurements of the coal-methane system, including both the survey of literature on the subject as well as commercially available instrumentation. Measurement methods used in coal mining can be broadly categorised as direct and indirect and their short descriptions are provided in this paper. Available tools for sorption measurements in the coal-methane system are discussed too. The methods can be categorised into three groups: volumetric and gravimetric analysis and continuous flow methods. The operating principles of equipment to be used when investigating the coal-methane systems are briefly summarised.

**Keywords:** sorption measurements, measuring equipment, methane sorption, coal