

Wybrane sposoby określania efektywnego współczynnika dyfuzji na podstawie przebiegów kinetyki nasycania/uwalniania gazu z próbki węglowej

MIROSLAW WIERZBICKI, NORBERT SKOCZYLAS

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

Streszczenie

W pracy przedstawione zostały wybrane sposoby wyznaczania efektywnego współczynnika dyfuzji na podstawie przebiegów akumulacji/uwalniania gazów sorbujących na węglu. Podjęta została próba oceny niepewności wyznaczania tego współczynnika poszczególnymi metodami. Przeanalizowana została ponadto jakość ekstrapolacji skróconych pomiarów kinetyk za pomocą wybranych zależności funkcyjnych.

Słowa kluczowe: efektywny czynnik dyfuzji, testy grawimetryczne

1. Wstęp

Efektywny współczynnik dyfuzji cieszy się wśród badaczy węgla coraz większym zainteresowaniem. W naukach górniczych parametr ten określa kinetykę procesu pochłaniania/uwalniania gazu na węglu. W szerszym ujęciu dyfuzja oznacza przemieszczanie się cząsteczek pod wpływem gradientu ich stężeń. Podstawową zależnością fizyczną opisującą ilościowo proces dyfuzji jest drugie prawo Ficka.

W przypadku analizy transportu gazu przez substancję węglową tradycyjnie rozróżnia się proces filtracji i dyfuzji. Przyjmuje się iż proces filtracji, napędzany gradientem ciśnienia gazu, dotyczy transportu gazu przez szczeliny, natomiast proces dyfuzji dotyczy transportu gazu w obrębie struktury porowej. Proces filtracji jest znacznie szybszy od dyfuzji. Jeżeli dodatkowo uwzględnimy fakt, iż sorpcja/desorpcja właściwa jest procesem niemal natychmiastowym [Kawęcka, 1988; Gawor, 1993], to analiza kinetyki akumulacji/uwalniania gazu z ziarnistych próbek węglowych sprowadza się do analizy procesów dyfuzji.

Kinetyka procesu akumulacji/uwalniania metanu na węglu kamiennym zależy od wielu czynników. Najważniejsze z nich to wielkość ziaren, rozkład wielkości ziaren w badanej klasie ziarnowej oraz odstępstwo od kulistego kształtu ziaren. Jeżeli założymy iż analizowane przez nas próbki charakteryzują się taką samą wielkością ziaren, jak i statystycznym podobieństwem pozostałych wymienionych parametrów, to kluczowy wpływ na tempo akumulacji/uwalniania metanu na węglu kamiennym będzie miała wewnętrzna struktura badanego materiału węglowego. Badania dowodzą, iż węgle pochodzące z rejonów zaburzeń geologicznych, posiadające charakterystyczną strukturę wewnętrzną zbliżoną do brykietów węglowych (węgle strukturalnie odmienione), wykazują osobliwe właściwości w zakresie kinetyk procesów akumulacji/uwalniania gazów sorbujących. Materiał węglowy tego typu stanowi kombinację dwóch czynników radykalnie zwiększających ryzyko wyrzutu węgla i metanu, a mianowicie: jest w stanie uwolnić znacznie większą ilość metanu niż typowe węgle w tym samym czasie oraz posiada bardzo osłabione właściwości mechaniczne. Jeśli dodatkowo weźmiemy pod uwagę, iż ostatnie wyrzuty (KWK „Pniówek” 2002 r., KWK „Zofiówka” 2005 r.) miały miejsce w rejonach przyuskokowych, gdzie zaobserwowano węgiel o odmienionej strukturze, to cel prowadzenia badań z zakresu analizy procesów akumulacji/uwalniania metanu wydaje się być oczywisty.

Analizując utylitaryzm rozważań dotyczących kinetyk akumulacji/uwalniania metanu na węglu nie można pominąć istotnego ograniczenia związanego z badaniami tego zjawiska. Pełna obserwacja procesu

nawet przy niewielkich wielkościach ziarn trwa bardzo długo (kilka dni). Jeśli wynik badań analizowanego materiału (efektywny współczynnik dyfuzji) ma decydować o podejmowanych działaniach prewencyjnych w kopalniach, to musimy poznać go możliwie dokładnie i na tyle szybko, by nie powodować zbędnych przestojów w zakładach górniczych. Niniejsza praca poświęcona jest ocenie niepewności pomiarowych wyznaczania efektywnego współczynnika dyfuzji trzema metodami. Analizie poddane zostały konsekwencje wyznaczania efektywnego współczynnika dyfuzji na podstawie niepełnego przebiegu procesu akumulacji/uwalniania metanu z próbki węglowej.

2. Model procesu akumulacji/uwalniania metanu z ziarnistej próbki węglowej

Najczęściej wykorzystywany model fizyczny do wyznaczania efektywnego współczynnika dyfuzji opiera się na modelu jednoporowym [Xiaojun et al., 2004]. Model ten wymaga przyjęcia szeregu założeń:

- materiał węglowy jest jednorodny – zaniebujemy zmienność składu macerałowego i zawartości popiołu w ziarnach o różnych wielkościach [Clarkson i Bustin, 1999a, 2000; Clarkson, 1998; Basil i in., 1998],
- w obszarze pomiędzy ziarnami ma miejsce filtracja gazu napędzana gradientem ciśnienia porowego,
- w obrębie ziaren transport cząsteczek gazu daje się opisać jako złożenie kilku typów dyfuzji napędzanej gradientem stężenia cząstek zdeponowanego gazu w zróżnicowanym systemie porowym sorbentu [King i Ertekin, 1989a, b; Harpalani i Schraufnagel, 1990a, b; Crosdale i in., 1998],
- proces ma charakter izotermiczny,
- gaz uwalnia się z kulistego ziarna o promieniu zewnętrznym R ,
- rozkład sorbentu w obrębie ziarna jest określony poprzez jego stężenie $c(r,t)$, gdzie r jest odległością od środka ziarna,
- do momentu początkowego $t < 0$ ziarno jest równomiernie nasycone gazem $c(r,t < 0) = c_0$, i pozostaje w równowadze ze stężeniem gazu wolnego otaczającego ziarno,
- w momencie $t = 0$ następuje skokowa zmiana stężenia gazu otaczającego ziarno $c(R,t < 0) = c_0 \rightarrow c(R,t \geq 0) = c_1$, co uruchamia procesy desorpcji i transportu sorbatu – dla $c_0 > c_1$ następuje uwalnianie gazu, dla $c_0 < c_1$ akumulacja gazu – przyjmujemy iż procesy te zachodzą symetrycznie,
- procesy sorpcji – desorpcji są wystarczająco szybkie, aby można było zaniedbać czasy ich trwania, uzależniając kinetykę uwalniania gazu wyłącznie od kinetyki dyfuzyjnego transportu zdeponowanych cząstek gazu w obszarze ziarna,
- transport cząstek sorbatu w obrębie ziarna jest opisywany liniowym prawem Ficka z efektywnym współczynnikiem dyfuzji D^* , uwzględniającym wszystkie mechanizmy dyfuzji,
- sorpcja zachodzi według liniowej izotermy Henry’ego,
- skład ziarnowy w obrębie odsianej klasy ma charakter jednorodny.

Zmiany rozkładu stężenia cząstek zdeponowanego gazu są opisywane równaniem:

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

gdzie:

- D^* – jest efektywnym współczynnikiem dyfuzji,
- Γ – jest współczynnikiem izotermy Henry’ego.

Rozwiązanie równania stosownego dla modelu jednoporowego można znaleźć u Cranka [Crank, 1975] i Timofiejewa [Timofiejew, 1967]. W określonych powyżej warunkach początkowych i brzegowych, ma ono postać:

$$m(t) = \frac{6M}{\pi^2} \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(-\frac{n^2 \pi^2 D^* t}{R^2} \right) \right) \quad (1)$$

gdzie:

- M – całkowita masa zdeponowanego gazu w ziarnach, [g],

$m(t)$ – masa gazu zdeponowanego w danej chwili t , [g],

R – zastępczy promień ziarna – dla próbki o rozpatrywanej klasie ziarnowej wyznaczany z zależności

$$R = \frac{1}{2} \sqrt[3]{\frac{2 \cdot d_1^2 \cdot d_2^2}{d_1 + d_2}}, \text{ gdzie } d_1 \text{ i } d_2 \text{ to granice wielkości ziarn badanej klasy ziarnowej, [cm].}$$

Znakomita większość założeń modelu jednorodnego jest trudna do spełnienia. Z całą pewnością nie można uznać ziaren za kule, a składu ziarnowego w obrębie odsianej klasy za jednorodny. Ponadto dla wyższych ciśnień odstępstwo rzeczywistej izotermy sorpcji od zakładanej liniowej izotermy Henry'ego staje się znaczące. W rezultacie niespełnienia części założeń, niepewności wyznaczania efektywnego współczynnika dyfuzji, wedle szacunków autorów, mogą sięgać kilkudziesięciu procent. Głębsza analiza tego problemu podjęta zostanie w kolejnych artykułach.

Bez wątpienia, mimo znacznych niepewności wyznaczania efektywnego współczynnika dyfuzji, parametr ten ma bardzo duże znaczenie dla pełnej oceny właściwości węgla, w szczególności pod kątem zagrożeń wyrzutowych i metanowych.

3. Możliwe sposoby wyznaczania efektywnego współczynnika dyfuzji

Rozwiązanie równania dyfuzji [Crank, 1975], [Timofiejew, 1967]:

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

pozwała na odwzorowanie czasowego przebiegu procesu uwalniania/akumulacji gazu $m(t)$ z próbki ziarnistej – wzór (1). Szereg występujący we wzorze (1) jest stosunkowo szybkozbieżny i już około 10 jego członów pozwala na dobre odwzorowanie rozwiązania dokładnego (niepewności poniżej 3% w najslabiej odwzorowanych pierwszych sekundach przebiegu). Podstawowa metoda wyznaczania efektywnego współczynnika dyfuzji w oparciu o model jednorodny mogłaby więc polegać na dopasowywaniu parametrów funkcji $m(t)$ do bezpośrednich wyników eksperymentu (poszukując minimum sumy kwadratów odchyłek):

$$m(t) = A + B \cdot \left(1 \cdot e^{-1D_1^* \cdot t} + \frac{1}{4} \cdot e^{-4D_1^* \cdot t} + \frac{1}{9} \cdot e^{-9D_1^* \cdot t} + \dots + \frac{1}{100} \cdot e^{-100D_1^* \cdot t} \right)$$

gdzie:

A – jest wartością asymptotyczną zmian masy uwalnianego/akumulowanego gazu, [g],

B – jest całkowitą masą uwalnianego/akumulowanego gazu, [g]

$$D_1^* = \frac{\pi^2 D^*}{R^2} \Rightarrow D^* = \frac{R^2 D_1^*}{\pi^2}.$$

Znaczne uproszczenie tej procedury podał Timofiejew. Gdy rozwiążemy równanie (1) poszukując chwili czasu, dla której masa gazu stanowi 50% masy początkowej:

$$\frac{6}{\pi^2} \left(\exp\left(-\frac{\pi^2 D^* t}{R^2}\right) + \frac{1}{2^2} \exp\left(-\frac{2^2 \pi^2 D^* t}{R^2}\right) + \frac{1}{3^2} \exp\left(-\frac{3^2 \pi^2 D^* t}{R^2}\right) + \dots \right) = \frac{1}{2}$$

to otrzymamy wzór Timofiejewa:

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

gdzie:

$t_{1/2}$ – to czas połówkowy, [s],

Słabość tej metody polega na tym, że za wartość asymptotyczną $m(\infty)$, względem której liczymy czas połówkowy, przyjmujemy zarejestrowaną masę próbki w chwili zakończenia pomiaru, co niekoniecznie jest zgodne z $m(\infty)$.

Kolejna propozycja metody wyznaczania efektywnego współczynnika dyfuzji opiera się na wzorze fenomenologicznym [Airey, 1968] opisującym proces uwalniania gazu z próbki węglowej:

$$m(t) = A + B \cdot e^{-\left(\frac{t}{T}\right)^c} \quad (3)$$

gdzie:

A – wartość asymptotyczna zmian masy uwalnianego/akumulowanego gazu, [g],

B – całkowita masa uwalnianego/akumulowanego gazu, [g],

C i T – współczynniki fenomenologiczne.

Zaobserwowano, iż wzór ten dobrze opisuje przebieg procesów dyfuzji. Poszukując minimum sumy kwadratów odchyłek możemy dopasować parametry równania (3) do danych pomiarowych. W kolejnym kroku, autorzy proponują wyznaczenie ze wzoru (3) czasu połówkowego:

$$m(t) = \frac{1}{2} m(\infty), \text{ a więc } A + B \cdot e^{-\left(\frac{t_{1/2}}{T}\right)^c} = A + \frac{B}{2} \Rightarrow t_{1/2} = T \cdot (\ln 2)^{\frac{1}{c}} = T \cdot 0.69^{\frac{1}{c}}$$

a następnie na wykorzystanie $t_{1/2}$ we wzorze Timofiejewa:

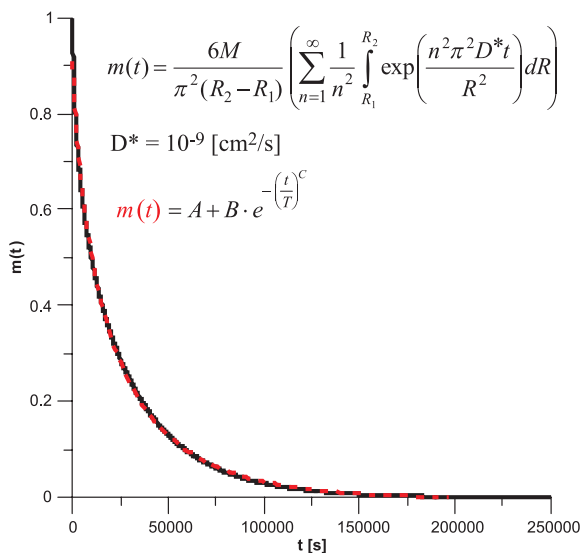
$$D^* = \frac{0.308 \cdot R^2}{\pi^2 \cdot t_{1/2}} \quad D^* = \frac{0.308 \cdot R^2}{\pi^2 \cdot T \cdot (\ln(2))^{\frac{1}{c}}} = \frac{0.308 \cdot R^2}{\pi^2 \cdot T \cdot 0.69^{\frac{1}{c}}}; \quad \text{gdzie } R = \frac{1}{2} \sqrt[3]{\frac{2 \cdot d_1^2 \cdot d_2^2}{d_1 + d_2}}$$

Posługując się tą metodą, podobnie jak w przypadku dopasowania współczynników z równania (1) do danych pomiarowych, jesteśmy w stanie z pewną dokładnością prognozować wartość asymptotyczną $m(\infty)$, a w konsekwencji wartość efektywnego współczynnika dyfuzji. Rysunek 1 przedstawia teoretyczny przebieg procesu dyfuzji, zgodny z modelem jednorodnym, wygenerowany numerycznie w oparciu o wzór (1) dla 1000 wyrazów szeregu (niepewności poniżej promila). Przerzywana linia czerwona to przebieg funkcji (3) z dopasowanymi współczynnikami metodą minimalizacji sumy kwadratów odchyłek.

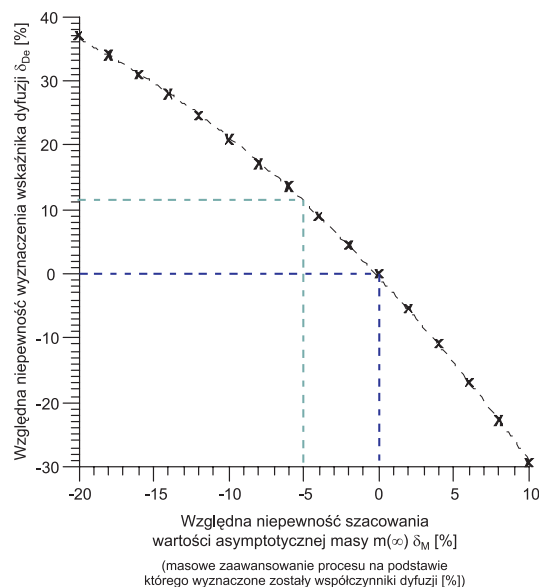
4. Próba oszacowania niepewności wyznaczania efektywnego współczynnika dyfuzji różnymi metodami

Podjęta została próba oszacowania niepewności (na danych modelowych), jakie mogą występować w trakcie korzystania z wyżej wymienionych metod. W tym celu numerycznie wygenerowany został teoretyczny przebieg procesu uwalniania gazu z węgla o ustalonej klasy ziarnowej, wybranym efektywnym współczynnikiem dyfuzji i stałym kroku czasowym. Następnie wtórnie wyznaczany był efektywny współczynnik dyfuzji na podstawie odpowiednio skróconego czasowego przebiegu procesu uwalniania gazu. Na rysunku 2 znajduje się wykres ilustrujący, jakie niepewności względne towarzyszą wyznaczeniu efektywnego współczynnika dyfuzji za pomocą wzoru Timofiejewa (2). Najbardziej prawdopodobne jest przedwczesne zakończenie pomiaru, co prowadzi do zaniżonego odczytania wartości asymptotycznej $m(\infty)$. Rozważanie zilustrowane wykresem (rys. 2) zakłada, iż niedoszacowanie wartości asymptotycznej $m(\infty)$ o więcej niż 20% jest mało prawdopodobne. W takiej sytuacji niepewność wyznaczenia efektywnego współczynnika dyfuzji jest mniejszy niż 40% względem wartości rzeczywistej. W przypadku niedoszacowania wartości asymptotycznej o ok. 5%, co biorąc pod uwagę długi czas trwania eksperymentu do momentu osiągnięcia tej wartości (ok. 140 h dla $D^* = 10^{-10}$ [cm²/s] i klasy ziarnowej 0.025 cm-0.0315 cm) jest bardzo prawdopodobne, niepewność względna wyznaczenia wartości efektywnego współczynnika dyfuzji wyniesie około 12%.

Podobnie oszacowano niepewności z jakimi należy się liczyć stosując kolejne dwie metody wyznaczania efektywnego współczynnika dyfuzji. W metodach tych przebieg zarejestrowanej kinetyki uwalniania gazu z próbki, odwzorowywany jest dopasowywaną zależnością funkcyjną z użyciem metody poszukiwania minimum sumy kwadratów odchyłek. W przeciwieństwie do metody poprzedniej, tym razem podstawowym



Rys. 1. Teoretyczny przebieg procesu dyfuzji, zgodny z modelem jednorodnym

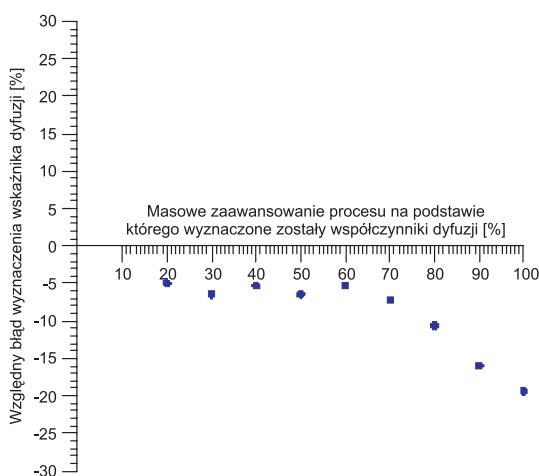


Rys. 2. Względne niepewności przy wyznaczaniu efektywnego współczynnika dyfuzji

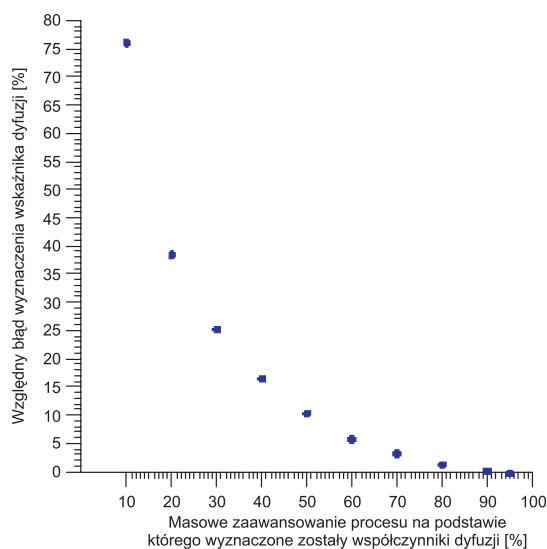
parametrem wpływającym na wartość niepewności wyznaczenia D^* jest niewłaściwa ekstrapolacja zarejestrowanego, niepełnego przebiegu.

Na rysunkach 3 i 4 oś pozioma odpowiada procentowemu udziałowi masy gazu $m(t)$, względem całkowitej masy gazu zakumulowanego $m(\infty)$, na podstawie której wyznaczono parametry dopasowywanej przez nas funkcji. Przykładowo 40% oznacza, iż w celu wyznaczenia efektywnego współczynnika dyfuzji wykorzystano tylko fragment procesu od momentu jego rozpoczęcia, do chwili osiągnięcia 40% wartości asymptotycznej, a więc z okresu czasu krótszego, niż czas połówkowy $t_{1/2}$, czyli czas potrzebny

dla uzyskania $1/2 m(\infty)$. Użycie wzoru fenomenologicznego $m(t) = A + B \cdot e^{-\left(\frac{t}{T}\right)^C}$ pozwoliło na bardzo dobrą prognozę wartości efektywnego współczynnika dyfuzji już od 20% masowego zaawansowania procesu odgazowania/akumulacji (rys. 3). Warto podkreślić, iż tak zdefiniowane 20% zaawansowania procesu



Rys. 3. Niepewność względny wyznaczenia efektywnego współczynnika dyfuzji na podstawie skróconej rejestracji akumulacji/odgazowania gazu na próbce węglowej przy ekstrapolacji funkcją (3)



Rys. 4. Niepewność względna wyznaczenia efektywnego współczynnika dyfuzji na podstawie skróconej rejestracji akumulacji/odgazowania gazu na próbce węglowej przy ekstrapolacji funkcją (1)

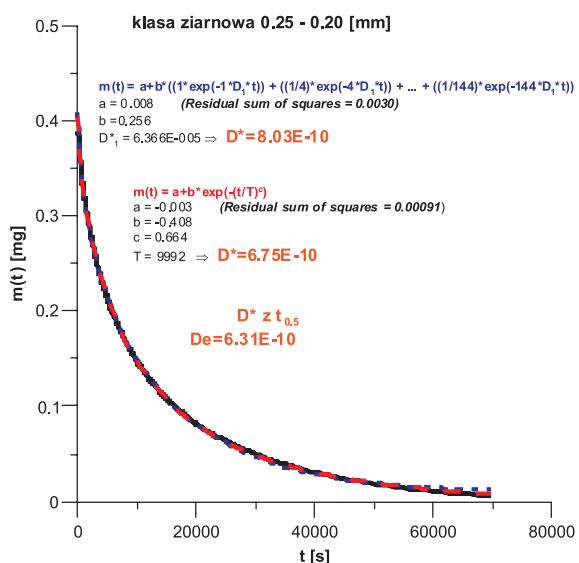
dla przykładowej klasy ziarnowej 0,25 mm-0,315 mm i efektywnego współczynnika dyfuzji na poziomie $D^* = 2,5 \cdot 10^{-10}$ [cm²/s] oznacza czas obserwacji około jednej godziny. Jeśli dodatkowo przypomnimy, iż potencjalne niepewności związane z częściowym spełnieniem wszystkich założeń modelu jednorodowego sięgają kilkunastu procent, to w opinii autorów możliwość poznania wartości efektywnego współczynnika dyfuzji z niepewnością pomiarową na poziomie 10% w tak krótkim czasie jest wynikiem bardzo dobrym. Warto zaznaczyć, iż uzyskane wyniki dotyczą przebiegu odgazowania próbki rejestrowanego co stałą wartością Δt . Informacja ta ma znaczący wpływ na wynik zadania optymalizacyjnego – poszukiwania minimum sumy kwadratów odchyłek. Ustalono iż wzór (3) lepiej ekstrapoluje niepełne przebiegi przy Δt , niż dla stałego Δm .

Największą wadą wykorzystania wzoru fenomenologicznego (3) do określania efektywnego współczynnika dyfuzji jest tendencja tej funkcji do zawyżania wartości asymptotycznej masy $m(\infty)$ wraz ze zbliżaniem się masowego zaawansowania procesu $\left(\frac{m(t)}{m(\infty)} \cdot 100\% \right)$ do wartości 100%. W konsekwencji prowadzi to do zaniżenia wartości efektywnego współczynnika dyfuzji w najgorszym przypadku o około 20%.

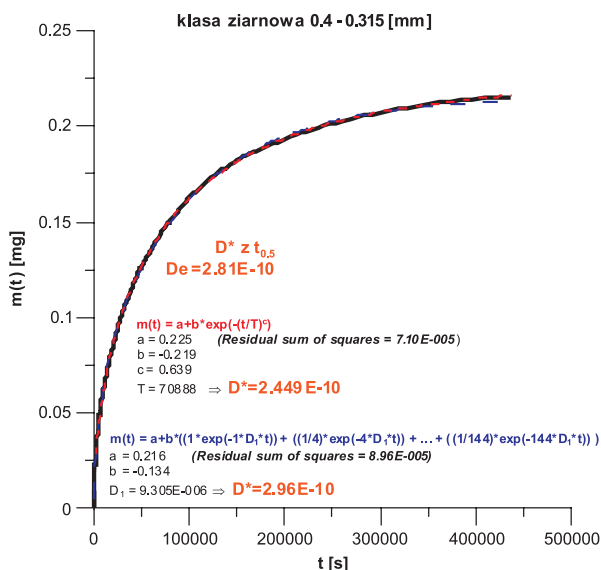
Podobną analizę niepewności wyznaczania wartości efektywnego współczynnika dyfuzji na podstawie niepełnego przebiegu procesu uwalniania gazu z próbki wykonano dla metody wykorzystującej dopasowanie do zarejestrowanego przebiegu 10ciu najistotniejszych wyrazów szeregu (1). Niewątpliwą zaletą tej metody jest fakt, iż powyższy wzór nie jest fenomenologią, lecz bezpośrednio wywodzi się z modelu procesu dyfuzji. Analiza niepewności wyznaczania efektywnego współczynnika dyfuzji tą metodą, przeprowadzona analogicznie jak dla metody poprzedniej, zilustrowana została na rysunku 4. W tym przypadku wartość niepewności względnej popełnianej przy wyznaczaniu efektywnego współczynnika dyfuzji w oparciu o skrócony przebieg procesu uwalniania gazu z próbki systematycznie maleje wraz ze wzrostem czasu obserwacji i począwszy od czasu połówkowego osiąga wartości niższe niż 10%. Dla masowych zaawansowań procesu wyższych niż 90% niepewność wyznaczania efektywnego współczynnika dyfuzji jest praktycznie zerowa.

5. Analiza pomiarów wykonanych za pomocą urządzenia IGA

Wykonana została seria eksperymentów na aparaturze grawimetrycznej. Zarejestrowane zostały czasowe przebiegi uwalniania/akumulacji gazu na węglu o różnych klasach ziarnowych i różnych efektywnych współczynnikach dyfuzji. W przypadku każdego z otrzymanych przebiegów uwalniania/akumulacji gazu wyznaczone zostały efektywne współczynniki dyfuzji za pomocą trzech zaproponowanych metod. Przykładowe wyniki przedstawione zostały na rysunkach 5 i 6. Na każdym z wykresów kolorem czarnym zaznaczone zostały oryginalne dane pomiarowe. Przerywana linia niebieska to ilustracja dopasowania para-



Rys. 5. Przykładowy przebieg procesu uwalniania gazu z próbki węglowej



Rys. 6. Przykładowy przebieg procesu akumulacji gazu na próbce węglowej

metrów równania (1) do danych pomiarowych, natomiast linia czerwona dotyczy równania (2). Zestawione wyniki zestawione zostały w tabeli 1.

Tab. 1. Zestawienie wyznaczonych efektywnych współczynników dyfuzji dla przebadanych próbek węgla

Wyznaczenie efektywnego współczynnika dyfuzji D_e [cm ² /s] w oparciu o:			
1	2	3	4
wzór Timofiejewa	model jednoprowy $m(t) = A + B \cdot \left(1 \cdot e^{-1D_1 \cdot t} + \frac{1}{4} \cdot e^{-4D_1 \cdot t} + \dots + \frac{1}{100} \cdot e^{-100D_1 \cdot t} \right)$	estymacja funkcją $m(t) = A + B \cdot e^{-\left(\frac{t}{7}\right)^C}$	100% · (3-2)/2 (różnica 2-3, względem wartości 2)
$4.74 \cdot 10^{-10}$	$4.85 \cdot 10^{-10}$	$3.91 \cdot 10^{-10}$	19,4
$8.89 \cdot 10^{-10}$	$10.10 \cdot 10^{-10}$	$8.39 \cdot 10^{-10}$	16,9
$4.14 \cdot 10^{-10}$	$4.88 \cdot 10^{-10}$	$3.87 \cdot 10^{-10}$	20,7
$5.14 \cdot 10^{-10}$	$6.06 \cdot 10^{-10}$	$5.07 \cdot 10^{-10}$	16,3
$6.31 \cdot 10^{-10}$	$8.03 \cdot 10^{-10}$	$6.75 \cdot 10^{-10}$	15,9
$2.81 \cdot 10^{-10}$	$2.96 \cdot 10^{-10}$	$2.45 \cdot 10^{-10}$	17,2
$2.63 \cdot 10^{-10}$	$3.13 \cdot 10^{-10}$	$2.63 \cdot 10^{-10}$	16,0
$1.74 \cdot 10^{-9}$	$2.34 \cdot 10^{-9}$	$1.96 \cdot 10^{-9}$	16,2
$1.97 \cdot 10^{-9}$	$2.09 \cdot 10^{-9}$	$1.80 \cdot 10^{-9}$	13,9
$3.70 \cdot 10^{-9}$	$4.77 \cdot 10^{-9}$	$3.89 \cdot 10^{-9}$	18,4

Analiza uzyskanych wyników wskazuje na występowanie kilkunastoprocentowych różnic pomiędzy efektywnymi współczynnikami dyfuzji uzyskanymi różnymi metodami. W szczególności wartości pochodzące z estymacji zarejestrowanych przebiegów funkcją (1) dają wartości wyższe średnio o kilkanaście procent od tych, uzyskanych dopasowaniem wzoru (3). Obserwacja ta wydaje się być zgodna z rozważaniami teoretycznymi, gdyż zarejestrowane przebiegi zakończone zostały w momencie zbliżania się do wartości asymptotycznych, a w tym obszarze formuła (3) wykazuje tendencję do zaniżania wartości efektywnego współczynnika dyfuzji. W przypadku, gdy zarejestrowany przebieg procesu będzie zbliżał się do osiągnięcia wartości asymptotycznej, wartość efektywnego współczynnika dyfuzji wyznaczona za pomocą wzoru: (1) oraz wzoru Timofiejewa powinny być zbieżne.

6. Wnioski

Wykorzystanie jednoporowego modelu procesu dyfuzji wiąże się z przyjęciem długiej listy założeń. Większości z tych założeń nie możemy w pełni spełnić. Konsekwencją tego są niepewności jakie popełniamy wyznaczając efektywny współczynnik dyfuzji. Kolejne niepewności pomiarowe wynikają ze zbyt krótkiego czasu rejestracji procesu. Rozważania teoretyczne na danych modelowych wskazują, iż w pierwszym etapie dyfuzji dobre wyniki ekstrapolacji przebiegu można uzyskać korzystając ze wzoru (3), a następnie określić efektywny współczynnik dyfuzji zaproponowaną przez autorów metodą. Gdy czas rejestracji procesu przekroczy czas połówkowy, autorzy sugerują korzystanie ze wzoru (1). Jeśli obserwacja trwa wystarczająco długo i proces zbliża się do wartości asymptotycznej, prosty wzór Timofiejewa można stosować zamiennie ze wzorem: (1) – wartości efektywnego współczynnika dyfuzji powinny być zbieżne.

Praca została wykonana w roku 2010 w ramach prac statutowych realizowanych w IMG PAN w Krakowie, finansowanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Literatura

- Airey E.M., 1968. *Gas emission from broken coal. An experimental and theoretical investigation*. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences 5, 475.
- Beamish B.B., Crosdale P.J., 1998. *Instantaneous outbursts in underground coal mines: An overview and association with coal type*. International Journal of Coal Geology, 35.

- Clarkson C.R., Bustin R.M., 1999a, *The effect of pore structure and gas pressure upon the transport properties of coal: a laboratory and modeling study. Isotherms and pore volume distributions*, Fuel, 78, 1333-1344.
- Clarkson C.R., Bustin R.M., 1999b, *The effect of pore structure and gas pressure upon the transport properties of coal: a laboratory and modeling study. 2. Adsorption rate modeling*.
- 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, 42, 241-271.
- Clarkson C.R., 1998. *The effect of coal composition, moisture content, and pore volume distribution upon single and binary gas equilibrium and nonequilibrium adsorption: implications for gas content determination*. PhD thesis, The University of British Columbia, Vancouver, Canada.
- Crank J., 1975. *The Mathematics of diffusion*, 2nd ed. Oxford Univ. Press, London, 414 p.
- Crosdale P.J., Beamish B.B., 1998. *Marjorie Valix Coalbed methane sorption related to coal Composition*, International Journal of Coal Geology, 35, 147-158.
- Cui R., Bustin M., Dipple G., 2004. *Selective transport of CO₂, CH₄, and N₂ in coals: insights from modeling of experimental gas adsorption data*, Fuel, 83, 293-303.
- Gawor M., 1993. *Sorpcja i dyfuzja gazów*, Archiwum Górnictwa, Vol. 38, Iss. 3, p. 217-261.
- Harpalani S., Schraufnagel R.A., 1990a. *Measurement of parameters impacting methane recovery from coal seams*. Int. J. Min. Geol. Eng. 8, 369-384.
- Harpalani S., Schraufnagel R.A., 1990b. *Shrinkage of coal matrix with release of gas and its impact on permeability of coal*. Fuel, 69, 551-556.
- Jakubów A., Topolnicki J., Wierzbicki M., 2004. *Uwagi o mechanizmach prowadzących do inicjacji wyrzutu w kopalniach węgla kamiennego*, Geotechnika i Budownictwo Specjalne, XXVIII ZSMG, Zakopane, 661-670.
- Kawęcka J., 1988. *Sorpcja gazów i par a właściwości polskich węgla kamiennych jako układów dyspersyjnych*, Zesz. Nauk. AGH, Chemia, z. 8.
- King G.R., Ertekin T.M., 1989a. *A survey of mathematical models related to methane production from coal seams, Part 1. Empirical and equilibrium sorption models*. Proc. 1989 Coalbed Methane Symp. The Univ. of Alabama, Tuscaloosa, p. 125-138.
- King G.R., Ertekin T.M., 1989b. *A survey of mathematical models related to methane production from coal seams, Part II: Non-equilibrium sorption models*. Proc. 1989, Coalbed Methane Symp. The Univ. of Alabama, Tuscaloosa, p. 139-155.
- Lamberson M.N., Bustin R.M., 1993. *Coalbed methane characteristics of gates formation coals, Northeastern British Columbia: effect of maceral composition*. AAPG Bull. 77 (12), 2062-2076.
- Mavor M.J., Owen L.B., Pratt T.J., 1990. Paper SPE 20728. *Presented at the 65th Annual Technical Conference of the Society of Petroleum Engineers*, New Orleans, Louisiana, 23-26 September 1990, p. 1-14.
- Smith D.M., Williams F.L., 1967. *Society of the Petroleum Engineers Journal*, 24:529.
- Timofiejew D.P., 1967. *Adsorptionskinetik*, Lipsk VEB.
- Topolnicki J., Wierzbicki M., Skoczylas N., 2004. *Wyrzuty skalno-gazowe w świetle badań laboratoryjnych i pomiarów kopalnianych*, Archiwum Górnictwa, Vol. 49, s. 99-117.
- Xiaojun C., Chikatamarala L., Bustin R.M., 2004. *Implications of volumetric swelling/shrinkage of coal in sequestration of acid gases*. International Coal bed methane symposium, paper No. 435, Tuscaloosa, Alabama USA, 22 p.

Selected methods of deriving the effective diffusion factor basing on the kinetics of saturation / gas release from a coal sample

Abstract

The study details on selected methods of deriving the effective diffusion from the processes of accumulation /release of a gas sorbing on coal. The attempt was made to establish the level of uncertainty involved in each method. The quality of extrapolation of abbreviated measurements of process kinetics was evaluated using the selected functional relationships.

Keywords: effective diffusion factor, gravimetric tests