

Pomiary kinetyki procesów sorpcyjnych zachodzących w układzie węgiel-metan przy wykorzystaniu różnych narzędzi badawczych

MATEUSZ KUDASIK

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

Streszczenie

Kinetyka procesów sorpcyjnych zachodzących w układzie węgiel-metan opisywana jest głównie za pomocą efektywnego współczynnika dyfuzji D_e . W polskich laboratoriach badawczych współczynnik dyfuzji wyznaczany jest zwykle na urządzeniu grawimetryczno-sorpcyjnym IGA, poprzez analizę zmian masy próbki węglowej wywołanych procesami sorpcyjnymi. W niniejszej pracy autor zaprezentował wyniki badań porównawczych kinetyk procesów sorpcyjnych przeprowadzone za pomocą dwu autorskich urządzeń w zestawieniu z wynikami uzyskanymi na urządzeniu referencyjnym jakim był układ IGA. Pomiary polegały na nasycaniu próbek węglowych metanem od próżni do ciśnienia 1 bar. Na podstawie zarejestrowanych, na każdym urządzeniu, przebiegów czasowych zmian pojemności sorpcyjnej wyznaczono efektywne współczynniki dyfuzji próbek węgla posługując się modelem uniporowym dyfuzji. Dokonano zestawienia statystycznego uzyskanych wyników, wraz z próbą wyjaśnienia rozbieżności uzyskanych wyników.

Słowa kluczowe: efektywny współczynnik dyfuzji, kinetyka sorpcji, węgiel

1. Wstęp

W polskim i światowym górnictwie węgla kamiennego prognozowanie zagrożenia wyrzutowego i gazowego prowadzone jest na podstawie pomiarów niektórych parametrów gazowych oraz wytrzymałościowych węgla. Niektóre z tych parametrów wyznaczane są bezpośrednio w warunkach dołowych, a niektóre parametry mogą zostać określone w badaniach laboratoryjnych na próbkach węgla pobranych w odpowiedni sposób z pokładu węgla, którego ma dotyczyć badanie. Układ węgiel-metan określany jest przez dwa podstawowe parametry: wskaźnik intensywności desorpcji metanu (dp) oraz metanonośność (Mn). Prawo górnicze obowiązujące w Polsce [Rozporządzenie Ministra Spraw Wewnętrznych i Administracji, 2002; Rozporządzenie Ministra Gospodarki, 2002] nakłada na kopalnie uznane za „metanowe” obowiązek okresowych pomiarów tych parametrów. Parametry te mierzone są w trakcie wykonywania odwiertów rozpoznających przygotowywane do eksploatacji złoża. Do pomiarów pobiera się zwierciny pochodzące z odcinków otworów o określonych głębokościach.

Wskaźnik intensywności desorpcji jest wielkością charakteryzującą ilość metanu uwalnianego z próbki węglowej o określonej objętości i klasie ziarnowej w ustalonym przedziale czasowym. Metanonośność pokładu zdefiniowana jest jako objętościowa ilość metanu pochodzenia naturalnego, zawarta w jednostce wagowej w głębi calizny węglowej. O ile wartości obu parametrów, w powiązaniu ze związłością pokładu opisującego właściwości wytrzymałościowe węgla, wykorzystywane są do określenia skali zagrożenia metanowego i wyrzutowego, to jednak parametry te nie niosą pełnej informacji o właściwościach sorpcyjnych węgla. Dlatego też do opisu układu węgiel-metan stosuje się dodatkowe parametry wyznaczone laboratoryjnie i są to między innymi pojemność sorpcyjna a , izoterma sorpcji oraz efektywny współczynnik dyfuzji D_e . W warunkach krajowego górnictwa węglowego oznaczane są one stosunkowo rzadko, najczęściej jako jeden z elementów szerszych opracowań wykonywanych na zlecenie kopalń przez uprawnionych rzeczoznawców, jednak potencjał informacyjny tych parametrów jest bardzo wysoki. Pojemność sorpcyjna może

być rozumiana jako ilość metanu zakumulowanego w jednostkowej masie próbki przy określonym ciśnieniu i temperaturze. Izoterma sorpcji węgla dla danego gazu to zależność pojemności sorpcyjnej od ciśnienia nasycania, w odpowiedniej temperaturze.

Poziom zagrożenia metanowego zależy również od kinetyki uwalniania związanego sorpcją metanu z węgla. Kinetyka ta wynika ze współzależnych procesów dyfuzji metanu w sieci mikroporów węgla i desorpcji zasorbowanego metanu. Ponieważ 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 zjawiska dyfuzji. 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.

2. Model zjawiska dyfuzji

Najczęściej wykorzystywanym modelem fizyczny do wyznaczania efektywnego współczynnika dyfuzji jest model uniporowy [Xiaojun, et al., 2004]:

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

gdzie:

- D – współczynnik dyfuzji,
- D_e – efektywny współczynnik dyfuzji,
- Γ – współczynnik nachylenia w izotermie sorpcji Henry'ego,
- c – stężenie sorbentu w obrębie ziarna,
- r – odległość od środka ziarna.

Model ten wymaga przyjęcia szeregu uproszczeń i założeń [Wierzbicki i Skoczylas, 2010]:

- A. materiał węglowy jest jednorodny – zaniebujemy zmienności składu macerałowego i zawartości popiołu w ziarnach o różnych wielkościach,
- B. w obszarze pomiędzy ziarnami ma miejsce filtracja gazu napędzana gradientem ciśnienia porowego,
- C. 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,
- D. proces ma charakter izotermiczny,
- E. gaz akumuluje/uwalnia się do/z kulistego ziarna o promieniu zewnętrznym R ,
- F. rozkład sorbentu w obrębie ziarna jest określony poprzez jego stężenie $c(r,t)$, gdzie r jest odległością od środka ziarna,
- G. 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,
- H. 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 sorpcji/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,
- I. procesy sorpcji/desorpcji są wystarczająco szybkie, aby można było zaniebować czasy ich trwania, uzależniając kinetykę uwalniania gazu wyłącznie od kinetyki dyfuzyjnego transportu zdeponowanych cząstek gazu w obszarze ziarna,
- J. transport cząstek sorbatu w obrębie ziarna jest opisywany liniowym prawem Ficka z efektywnym współczynnikiem dyfuzji D^* , uwzględniającym wszystkie mechanizmy dyfuzji,
- K. sorpcja zachodzi według liniowej izotermie Henry'ego.

Analityczne rozwiązanie równania (1), przy spełnieniu wszystkich założeń modelu uniporowego, podają w swoich pracach Crank [Crank, 1975] i Timofiejew [Timofiejew, 1967]:

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

gdzie:

$M(t)$ – całkowita masa gazu sorbowanego/desorbowanego w czasie t ,

M_∞ – całkowita masa gazu zdeponowanego w węglu,

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

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

Wzór (2) może być podstawą do wyznaczania wartości efektywnego współczynnika dyfuzji D_e poprzez dopasowywanie parametrów funkcji $M(t)$ do bezpośrednich wyników eksperymentu, poszukując minimum sumy kwadratów odchyłek, przy określonej liczbie wyrazów szeregu (2).

Znacznie prostszą metodę wyznaczenia efektywnego współczynnika dyfuzji podał w swojej pracy Timofiejew [Timofiejew, 1967]. Rozwiązując równanie (2) dla chwili czasu, w której masa gazu stanowi 50% masy początkowej:

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

otrzymujemy wzór Timofiejewa:

$$D_e = \frac{0.308 \cdot R^2}{\pi^2 \cdot t_{1/2}} \quad (4)$$

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

Kolejnym sposobem wyznaczania efektywnego współczynnika dyfuzji jest możliwość zastosowania wzoru fenomenologicznego [Airey, 1968], dobrze odwzorowującego przebieg procesu dyfuzji:

$$M(t) = M_\infty - M_\infty \cdot e^{-\left(\frac{t}{T}\right)^C} \quad (5)$$

gdzie: C , T – współczynniki fenomenologiczne.

Poszukując minimum sumy kwadratów odchyłek wyznaczyć można parametry równania (5), będące najlepszymi dopasowaniami danych pomiarowych do tego równania. Znając parametry równania (5) odpowiadające danym pomiarowym, można określić czas połówkowy $t_{1/2}$ przebiegu procesów sorpcyjnych, a następnie podstawiając $t_{1/2}$ do wzoru Timofiejewa (4), można wyznaczyć efektywny współczynnik dyfuzji. Ogromną zaletą zastosowania wzoru fenomenologicznego do wyznaczania D_e jest możliwość prognozy wartości efektywnego współczynnika dyfuzji już od 20% masowego zaawansowania procesu odgazowania/akumulacji [Wierzbicki i Skoczylas, 2010].

Rozbieżności wyników wyznaczania efektywnych współczynników dyfuzji dla modelu uniporowego przedstawionymi metodami, dają różnice nie większe niż 20% [Wierzbicki i Skoczylas, 2010].

3. Aparatura pomiarowa

Najpopularniejszą grupą urządzeń stosowanych w badaniach sorpcyjnych są urządzenia wolumetryczne [Pillalamarry i in., 2011], gdzie rejestrowane jest ciśnienie w dwóch zbiornikach połączonych ze sobą za pomocą zaworu. W jednym ze zbiorników umieszczana jest próbka z węglem, a w drugim znajduje się zapas gazu. W momencie rozpoczęcia pomiaru, otwierany jest zawór pomiędzy zbiornikami. Znając ciśnienia początkowe, objętości zbiorników oraz rejestrując zmiany ciśnienia od momentu rozpoczęcia pomiaru, można określić jaka część gazu została zasorbowana w próbce węglowej. Rozwiązanie takie jest proste technologicznie, jednak posiada wiele wad. Pomiar nie odbywa się w warunkach izobarycznych, gdyż do momentu zakończenia szeregu procesów związanych z transportem i sorpcją gazu w próbce wartość ciśnienia w zbiornikach zmienia się. Jest to w szczególności problematyczne, gdy rejestracja ma na celu wyznaczenie efektywnego współczynnika dyfuzji, gdzie jednym z warunków prowadzenia tego typu pomiarów jest

zapewnienie skokowej zmiany ciśnienia. Inną wadą jest brak możliwości precyzyjnego określania ciśnień przy wyznaczaniu izoterm sorpcji.

Udoskonaloną wersją wolumetrycznych urządzeń sorpcyjnych jest sorpcjomat manometryczny zbudowany w Instytucie Mechaniki Górnotworu Polskiej Akademii Nauk [Kudasik i in., 2011]. Główna zaleta w stosunku do standardowych urządzeń wolumetrycznych jest zastosowanie w sorpcjomacie manometrycznym elektrozaworu połączonego z tłumikiem przepływu w miejsce zaworu ręcznego. Sterowanie pracą elektrozaworu na podstawie ciśnienia panującego w zbiorniku z próbką, umożliwia prowadzenie pomiarów w warunkach izobarycznych.

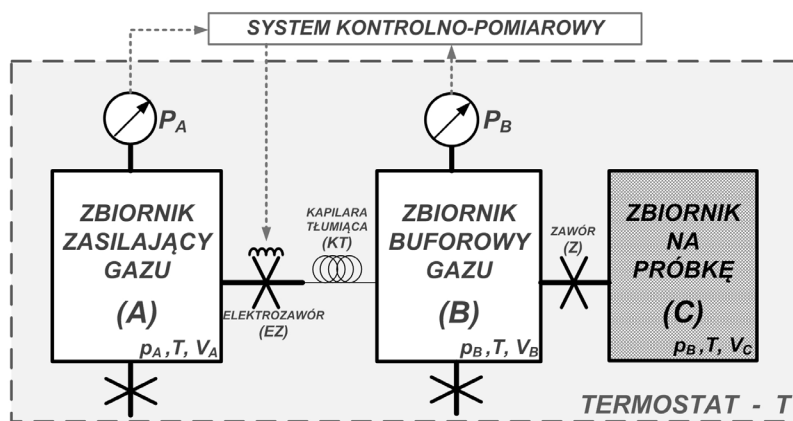
Innym rozwiązaniem w grupie przyrządów wolumetrycznych jest zbudowany w Instytucie Mechaniki Górnotworu Polskiej Akademii Nauk sorpcjomat tłokowy [Kudasik, 2012]. Idea sorpcjomatu tłokowego jest nowatorska i nie odnaleziono odpowiedników w literaturze krajowej i światowej. Sorpcjomat tłokowy jest nowatorskim urządzeniem pomiarowym, umożliwiającym prowadzenie badań akumulacji i uwalniania gazu z próbek węglowych w warunkach izobarycznych, z wysoką precyzją stabilizacji ciśnienia gazu. Pracą sorpcjomatu tłokowego steruje silnik krokowy, który utrzymuje stałe ciśnienie w cylindrze połączonym z próbką węgla, poprzez przemieszczanie tłoka w tym cylindrze, zmieniając objętość tego cylindra. Miarą ilości gazu biorącego udział w procesach sorpcyjnych jest ilość impulsów wygenerowanych na silnik krokowy przemieszczający tłok o znanych rozmiarach.

Urządzeniami często spotykanymi w badaniach sorpcyjnych są urządzenia grawimetryczne, umożliwiające prowadzenie pomiarów w warunkach izobarycznych. Przykładami urządzeń grawimetrycznych są Intelligent Gravimetric Analyzer (IGA) firmy Hiden Isochema, czy też Dynamic Vapor Sorption-Advantage (DVS-A) firmy Surface Measurement Systems [Benham i Ross, 1989]. Urządzenia te rejestrują zmiany masy próbki związane z procesami sorpcyjnymi. Wśród potencjalnych wad urządzeń grawimetrycznych wymienić należy niezwykle skomplikowaną budowę tych przyrządów oraz konieczność uwzględniania siły wyporu. Należy ponadto dodać, iż ze względu na stopień złożoności urządzenia, jego wyprodukowanie ograniczone jest do firm komercyjnych, co pociąga za sobą konieczność poniesienia wysokich nakładów finansowych na wyposażenie laboratorium w tego typu aparaturę.

Pośród wymienionych urządzeń sorpcyjnych w Polskich laboratoriach badawczych układu węgiel-gaz stosowane są głównie urządzenia grawimetryczne, w szczególności aparatura IGA firmy Hiden Isochema. Ocenia się, że w Polsce pracuje kilkanaście zestawów aparatury pomiarowej typu IGA, w tym w trzech instytucjach związanych z górnictwem: Główny Instytut Górnictwa, Zakład Odmetanowania Kopalń, Instytut Mechaniki Górnotworu Polskiej Akademii Nauk. W Pracowni Mikromerytyki Instytutu Mechaniki Górnotworu Polskiej Akademii Nauk badania sorpcyjne, po za urządzeniem IGA, prowadzone są również na dwóch innych zbudowanych urządzeniach. Wstępne testy tych urządzeń zostały już przeprowadzone, gdzie po za wyznaczeniem parametrów metrologicznych, przeprowadzono również badania porównawcze generowanych wyników w zestawieniu z wynikami urządzenia referencyjnego za jakie uznano aparaturę grawimetryczną IGA [Kudasik i in., 2011; Kudasik, 2012]. O ile wyniki badań pojemności sorpcyjnej przeprowadzone na kilku próbkach węglowych za pomocą sorpcjomatu manometrycznego, sorpcjomatu tłokowego oraz urządzenia IGA były zbieżne i nie różniły się więcej niż 1%, o tyle kinetyki sorpcji różniły się między sobą nawet o 100%. Tak duże różnice generowanych wyników kinetyki sorpcji na poszczególnych urządzeniach sorpcyjnych skłoniły autora do rozpoznania przyczyn tych rozbieżności, czemu poświęcone zostały prezentowane badania.

W ramach badań przeprowadzone zostały pomiary sorpcyjne na próbkach węgla kamiennego pochodzące z różnych kopalń Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Badania te zostały przeprowadzone na trzech aparaturach pomiarowych:

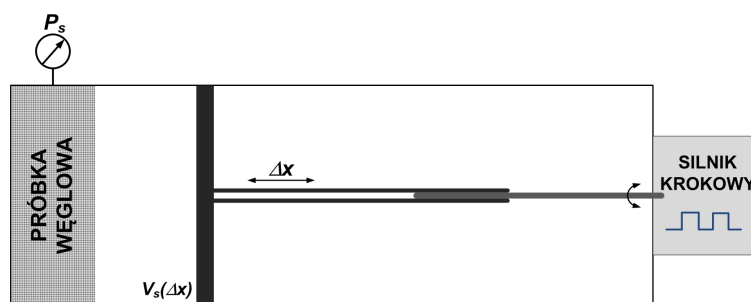
- Sorpcjomat manometryczny (rys. 1) – wolumetryczne urządzenie do pomiarów sorpcyjnych w warunkach izobarycznych i izotermicznych, w którym ilość gazu biorącego udział w procesach sorpcyjnych wyznaczana jest na podstawie rejestracji zmian ciśnienia (p_A) w zbiorniku zasilającym (A) z którego dostarczany jest gaz do próbki. Sorpcjomat manometryczny składa się z trzech połączonych ze sobą zbiorników: zbiornika zasilającego gazu (A) zaopatrzonego w przetwornik ciśnienia (P_A), w którym znajduje się zapas sorbatu, dla uzupełnienia ubytków gazu wywołanych przez sorpcję; zbiornika buforowego gazu (B) zaopatrzonego w przetwornik ciśnienia (P_B), w którym utrzymywane jest ciśnienia gazowego sorbatu (p_B) na stałym poziomie oraz zbiornika (C) zawierającego próbkę, który to zbiornik w trakcie pomiaru jest połączony ze zbiornikiem buforowym, co zapewnia warunki izobaryczne sorpcji. Ilość gazu wiążanego sorpcyjnie wyznaczana jest jako wynik bilansu zawartości



Rys. 1. Schemat ideowy sorpcjomatu manometrycznego

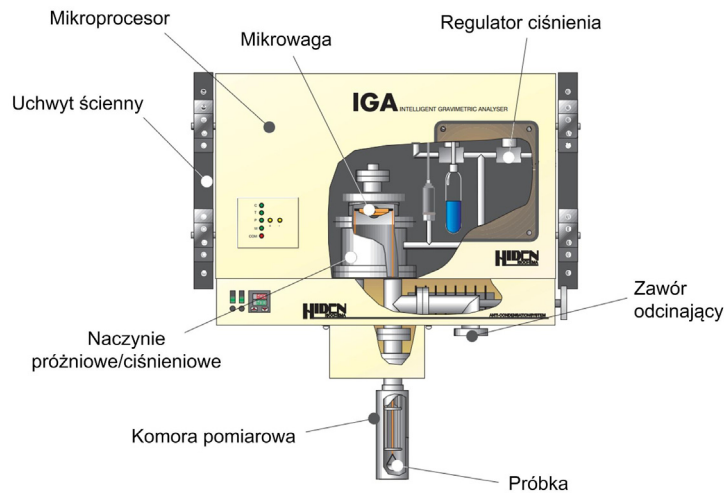
tych trzech zbiorników. Ilość gazu zawartego w zbiorniku wyznaczana jest na podstawie znajomości ciśnienia (p_A, p_B), temperatury (T) i objętości zbiornika (V_A, V_B, V_C). Sorpcjomat manometryczny został zbudowany w Pracowni Mikromerytyki IMG-PAN, a jego szczegółowy opis działania przedstawiony został w pracy [Kudasik i in., 2011].

- Sorpcjomat tłokowy (rys. 2) – wolumetryczne urządzenie do pomiarów sorpcyjnych w warunkach izobarycznych i izotermicznych, w którym ilość gazu biorącego udział w procesach sorpcyjnych wyznaczana jest na podstawie rejestracji przemieszczenia tłoka sterowanego silnikiem krokowym. Stabilizacji podlega ciśnienie (p_s) w komorze, gdzie znajduje się próbka węglowa. Komora ta ma objętość (V_s), która to objętość zmienia się w wyniku ruchu posuwowego tłoka (Δx) w cylindrze. W wyniku akumulacji/uwalniania gazu w próbce węglowej, ciśnienie (p_s) ulega zmianie, na co natychmiast reaguje silnik krokowy wprowadzając w ruch tłok, który zmienia objętość (V_s), stabilizując w ten sposób ciśnienie (p_s) na żądanym poziomie. Pomiar sorpcji/desorpcji gazu w próbce odbywa się na podstawie zliczania impulsów generowanych na silnik krokowy. Wał obrotowy silnika połączony jest ze śrubą, która kręcąc się wraz z wałem wprawia w ruch posuwowy tłoczek wraz z tłokiem. Znając powierzchnię tłoka, skok gwintu śruby, rozdzielczość silnika oraz ciśnienie stabilizacji, można wyznaczyć zmiany w czasie objętości (V_s) odpowiadające objętości gazu akumulowanego/uwalnianego przez próbkę węglową. Sorpcjomat tłokowy został zbudowany w Pracowni Mikromerytyki IMG-PAN, a jego szczegółowy opis działania przedstawiony został w pracy [Kudasik, 2012].



Rys. 2. Schemat ideowy sorpcjomatu tłokowego

- IGA-001 (rys. 3) – sorpcyjno-grawimetryczny układ do pomiarów sorpcji i desorpcji gazów w warunkach izobarycznych i izotermicznych, w którym ilość gazu biorącego udział w procesach sorpcyjnych wyznaczana jest na podstawie pomiaru zmian masy próbki sorbentu. Próbka poddawana badaniom znajduje się w komorze, w której panują wymagane warunki pomiarowe (ciśnienie i temperatura). Próbka umieszczana jest w szalce podwieszanej do precyzyjnej mikrowagi, która jest sterowana za pomocą układu mikroprocesorowego. Masa próbki jest rejestrowana w sposób ciągły jako funkcja czasu, dzięki czemu dla każdego punktu izotermi sorpcji generowana jest kinetyka procesu. Sorbat

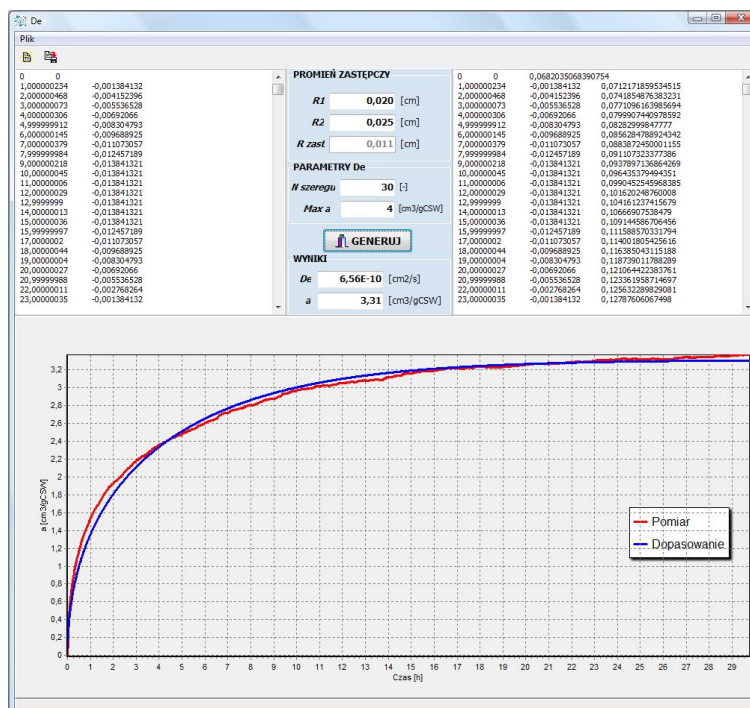


Rys. 3. Schemat ideowy urządzenia sorpcyjno-grawimetrycznego IGA

doprowadzany jest z zewnętrznej butli za pośrednictwem regulatora ciśnienia do komory pomiarowej. Mikrowaga, układ kontroli ciśnienia oraz komora pomiarowa stabilizowane są termicznie za pomocą kąpeli wodnej. Pomiary są całkowicie zautomatyzowane i sterowane przez specjalistyczne oprogramowanie. Ocenia się, że w Polsce pracuje kilkanaście zestawów aparatury pomiarowej typu IGA, w tym w trzech instytucjach związanych z górnictwem (GIG, ZOK, IMG PAN). W prezentowanych badaniach IGA została użyta jako urządzenie referencyjne.

4. Procedura pomiarowa

Pomiary kinetyki procesów sorpcyjnych zachodzących w układzie węgiel-metan przy wykorzystaniu różnych narzędzi badawczych polegały na nasyceniu metanem odpowiednio przygotowanych próbek węglowych. Na podstawie rejestracji czasowych zmian pojemności sorpcyjnej wyznaczono efektywne współczynniki dyfuzji D_e korzystając ze zbudowanego do tego celu oprogramowania (rys. 4). Oprogramowanie



Rys. 4. Okno główne programu do wyznaczania efektywnego współczynnika dyfuzji

to umożliwia wybór jednej z dwóch metod za pomocą której wyznaczony zostanie efektywny współczynnik dyfuzji D_e . Pierwsza metoda wykorzystuje wzór (2), w którym współczynnik D_e występuje w sposób jawny. Metoda druga umożliwia zastosowanie dopasowania ze wzoru (5), a następnie wyznacza ze wzoru (4) wartość współczynnika D_e . W przeprowadzonych badaniach sorpcyjnych do wyznaczania efektywnego współczynnika dyfuzji D_e wykorzystano metodę drugą spośród wymienionych, która została zaimplikowana w zbudowanym oprogramowaniu.

Działanie oprogramowania polega na znajdowaniu, na podstawie zarejestrowanego pomiaru, optymalnych parametrów dla wybranego równania modelu dyfuzji. W wyniku działania programu otrzymujemy modelowy przebieg procesu dyfuzji dopasowany metodą sumy najmniejszych kwadratów do przebiegu rzeczywistego.

Większość założeń modelu jednorodnego jest trudna do spełnienia, jednak w przeprowadzonych badaniach dłożono wszelkich starań, aby większość z tych założeń mogła być spełniona, co również mogłoby mieć wpływ na porównywalność uzyskiwanych wyników. Uniporowy model dyfuzji zakłada między innymi, że sorpcja zachodzi według liniowej izotermy Henry'ego (założenie K). W związku z założeniem tym, badania sorpcyjne przeprowadzone zostały przy ciśnieniu metanu równym 1 bar, przy którym to ciśnieniu można założyć, iż liniowość ta jest zachowana. Ponadto wszystkie pomiary przeprowadzone zostały w warunkach izotermicznych, co zapewniło spełnienie założenia D. Aby zastosować w badaniach jednorodność materiału węglowego (założenie A), wykorzystano ziarniste próbki węglowe o określonej frakcji.

Procedura pomiarowa na poszczególnych urządzeniach badawczych składała się 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 warunkach izotermicznych przez okres 24-30 godzin.

Uzyskane wyniki pomiarów poddawane były obróbce w zbudowanym oprogramowaniu, a następnie przeprowadzono analizę statystyczną, której wyniki przedstawiono w dalszej części pracy.

5. Materiał badawczy

Do badań użyto pięciu losowo dobranych ziarnistych próbek węglowych, pochodzących z różnych kopalń Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Ponieważ specyfikacja poszczególnych urządzeń przewiduje zastosowanie w badaniach różnych mas materiału węglowego, toteż do pomiarów na aparaturze IGA przesiano próbki o masie około 0.5 g, do pomiarów za pomocą sorpcjomatu manometrycznego użyto próbek o masie około 50 g, natomiast na sorpcjomacie tłokowym badaniom poddawano próbki o masie około 10 g. Właściwości próbek przeznaczonych do badań zestawiono w tabeli 1.

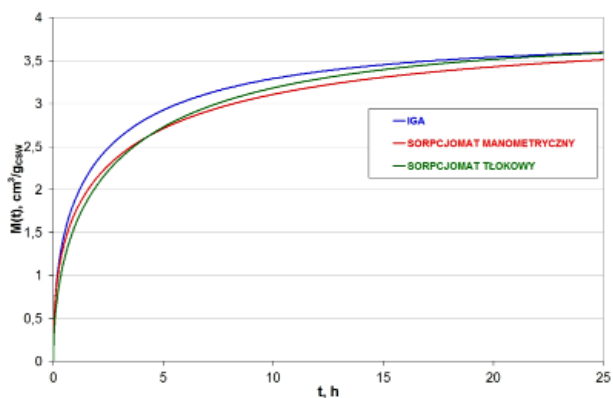
Tab. 1. Parametry próbek użytych do badań

Nr próbki	Pochodzenie „KWK”	Klasa ziarnowa [mm]	Masa próbki [g]			Zawartość popiołu [%]	Zawartość wilgoci [%]
			IGA	Sorpcjomat manometryczny	Sorpcjomat tłokowy		
1	„Borynia-Zofiówka”	0.20÷0.25	0.437	51.0	9.50	5.22	1.50
2	„Pniówek”	0.20÷0.25	0.470	40.1	9.89	1.25	3.35
3	„Budryk”	0.20÷0.25	0.450	51.7	10.69	5.29	1.33
4	„Budryk”	0.20÷0.25	0.465	52.4	10.15	12.56	1.42
5	„Pniówek”	0.20÷0.25	0.457	50.1	9.30	2.50	1.11

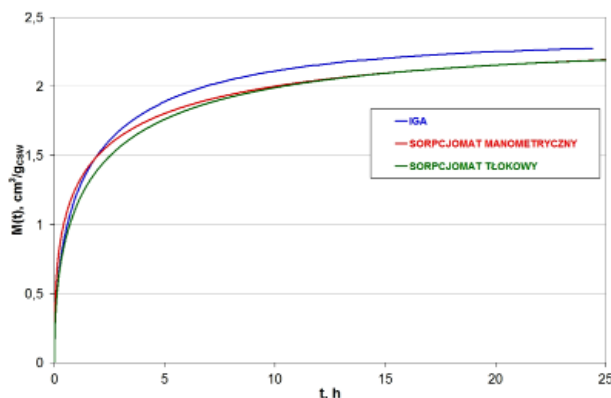
Dobór klasy ziarnowej próbek przeznaczonych do badań, jest kompromisem pomiędzy przewidywanym czasem osiągnięcia równowagi sorpcyjnej (około 1 dzień), a możliwościami pomiarowymi urządzeń. Ponadto klasa ziarnowa 0.20-0.25mm jest powszechnie stosowana w badaniach sorpcyjnych w Pracowni Mikromerytki IMG PAN na zlecenie kopalń węgla kamiennego.

6. Pomiary

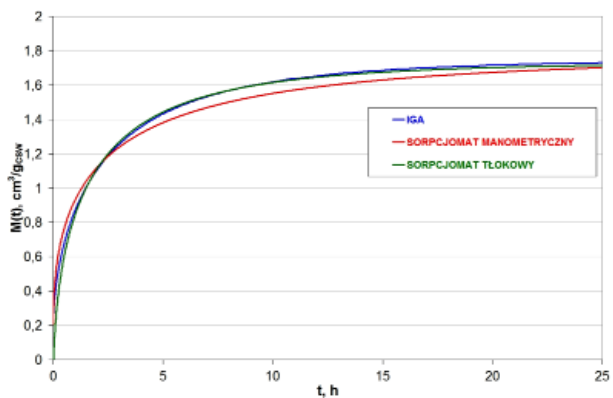
Zestawienie wyników ilustrujących dopasowania wzorem (5) do czasowych przebiegów procesów akumulacji metanu na węglu zarejestrowane na urządzeniu IGA, sorpcjomacie manometrycznym oraz sorpcjomacie tłokowym, przedstawione zostały na rys. 5-9 oraz w tab. 2. Ponieważ jakość dopasowania wzorem (5) do wyników pomiaru była bardzo dobra, toteż na wykresach zaprezentowano same dopasowania.



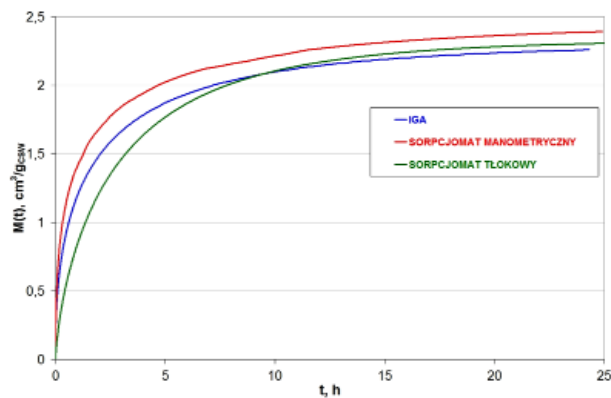
Rys. 5. Porównawcze modelowe wyniki nasycania metanem przy ciśnieniu 1 bar i temperaturze 25°C próbki węglowej nr 1 na trzech urządzeniach



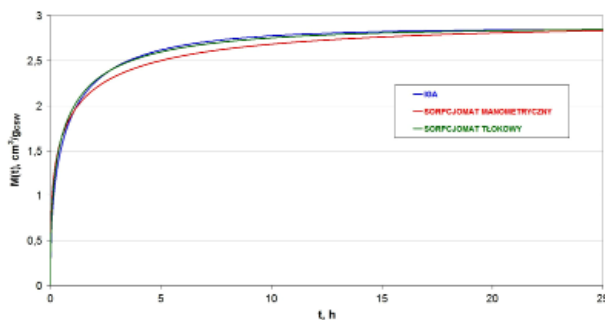
Rys. 6. Porównawcze modelowe wyniki nasycania metanem przy ciśnieniu 1 bar i temperaturze 25°C próbki węglowej nr 2 na trzech urządzeniach



Rys. 7. Porównawcze modelowe wyniki nasycania metanem przy ciśnieniu 1 bar i temperaturze 40°C próbki węglowej nr 3 na trzech urządzeniach



Rys. 8. Porównawcze modelowe wyniki nasycania metanem przy ciśnieniu 1 bar i temperaturze 40°C próbki węglowej nr 4 na trzech urządzeniach



Rys. 9. Porównawcze modelowe wyniki nasycania metanem przy ciśnieniu 1 bar i temperaturze 40°C próbki węglowej nr 5 na trzech urządzeniach

Tab. 2. Zestawienie wyników parametrów sorpcyjnych uzyskanych na różnych urządzeniach

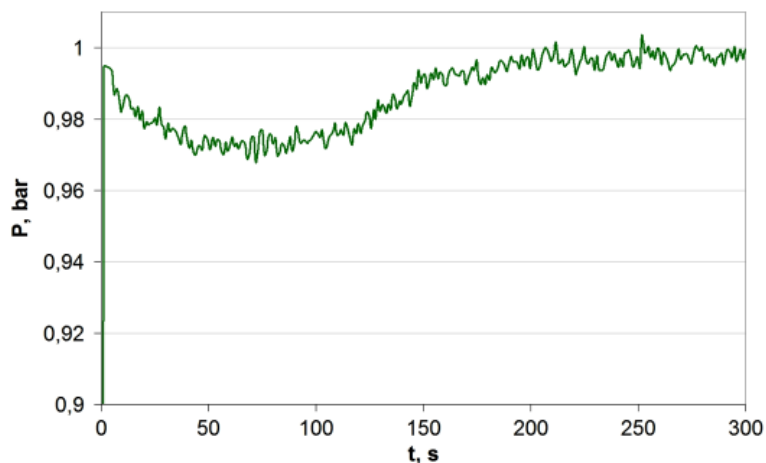
Nr próbki	IGA	Sorpcjomat manometryczny	Sorpcjomat tłokowy	Średnia [cm ³ /g _{CSW}]	Odchylenie [cm ³ /g _{CSW}]
	Pojemność sorpcyjna – M_{∞} [cm ³ /g _{CSW}]				
1	3.72	3.81	3.77	3.77	0.041
2	2.33	2.34	2.29	2.32	0.028
3	1.75	1.77	1.73	1.75	0.020
4	2.31	2.48	2.33	2.37	0.090
5	2.86	2.92	2.87	2.88	0.034
	Efektywny współczynnik dyfuzji – D_e [cm ² /s]			Średnia [cm ² /s]	Odchylenie [cm ² /s]
1	1.12x10 ⁻⁹	0.80x10 ⁻⁹	0.69x10 ⁻⁹	0.87x10 ⁻⁹	2.25x10 ⁻¹⁰
2	1.21x10 ⁻⁹	1.48x10 ⁻⁹	1.05x10 ⁻⁹	1.25x10 ⁻⁹	2.20x10 ⁻¹⁰
3	0.76x10 ⁻⁹	0.87x10 ⁻⁹	1.21x10 ⁻⁹	0.95x10 ⁻⁹	2.37x10 ⁻¹⁰
4	1.01x10 ⁻⁹	1.74x10 ⁻⁹	0.59x10 ⁻⁹	1.11x10 ⁻⁹	5.82x10 ⁻¹⁰
5	2.64x10 ⁻⁹	3.44x10 ⁻⁹	3.41x10 ⁻⁹	3.17x10 ⁻⁹	4.56x10 ⁻¹⁰

W tab. 2 zestawione zostały wyniki pomiarów sorpcyjnych przeprowadzone za pomocą trzech urządzeń na pięciu różnych próbkach węglowych. Dla każdej próbki węglowej wyliczono średnią wartość wyznaczoną na podstawie trzech urządzeń, a także odchylenie standardowe od wartości średniej. Potwierdziły się zgodności wyznaczania pojemności sorpcyjnych za pomocą różnych urządzeń, co zostało już stwierdzone i zaprezentowane w pracach [Kudasik i in., 2011; Kudasik, 2012]. Potwierdziły się również rozbieżności w wyznaczaniu kinetyk sorpcji za pomocą poszczególnych urządzeń sorpcyjnych. Rozbieżności w wyznaczaniu efektywnego współczynnika dyfuzji sięgały nawet 52%. Próba szerszego rozpoznania tychże rozbieżności była głównym celem, jakim postawił sobie autor w prezentowanych badaniach.

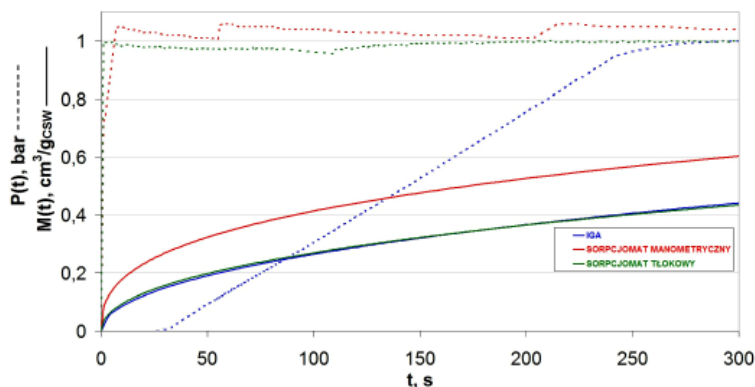
Naturalna zmienność efektywnego współczynnika dyfuzji dla węgla z Górnosląskiego Zagłębia Węglowego mieści się w przedziale 10⁻⁷÷10⁻¹¹ cm²/s. Stąd współczynniki dyfuzji D_e dla węgla o skrajnych właściwościach mogą różnić się o 4 rzędy wielkości, a na tym tle różnice na poziomie 50% mimo, iż pozostają duże, nie dyskwalifikują żadnych z użytych urządzeń, czy metod do wyznaczania współczynnika D_e . Nie zmienia to jednak faktu, iż konieczna jest próba analizy przyczyn rozbieżności. Aby tego dokonać należy bliżej przyjrzeć się sposobom działania poszczególnych urządzeń.

Jednym z założeń modelu uniporowego (założenie H) jest skokowa zmiana stężenia gazu otaczającego ziarno w momencie $t = 0$, co uruchamia procesy sorpcji/desorpcji i transportu sorbatu. W przypadku poszczególnych aparatów badawczych założenie to jest spełniane w mniejszym, bądź większym stopniu. W przypadku urządzenia IGA, ze względu na pewne ograniczenia techniczne zmiana ciśnienia w komorze pomiarowej następuje w tempie 200 mbar/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 i utrzymywany jest na tym poziomie z dokładnością stabilizacji ±3%. W przypadku sorpcjomatu tłokowego osiągnięcie wymaganego poziomu ciśnienia następuje również w kilka sekund, zaraz po otwarciu zaworu na próbkę, jednak należy wskazać znaczne ograniczenie tego urządzenia. Pomiar sorpcji gazu w próbce węglowej odbywa się na podstawie rejestracji przemieszczenia tłoka stabilizującego ciśnienie gazu w cylindrze w którym znajduje się próbka. W przypadku gdy wydatek gazu wynikający z procesów sorpcyjnych jest zbyt duży (w szczególności pierwsze sekundy pomiaru), sorpcjomat tłokowy może nie nadażyć z utrzymaniem ciśnienia na wymaganym poziomie (rys. 10), co wynika z ograniczonej częstotliwości pracy silnika krokowego i układu sterowania. W takim przypadku zmiany pojemności sorpcyjnej zostaną zarejestrowane przez urządzenie w sposób prawidłowy, jednak kinetyka sorpcji w początkowej jej fazie wyznaczona będzie z niewielkim błędem, którego poziom ciężko jest oszacować.

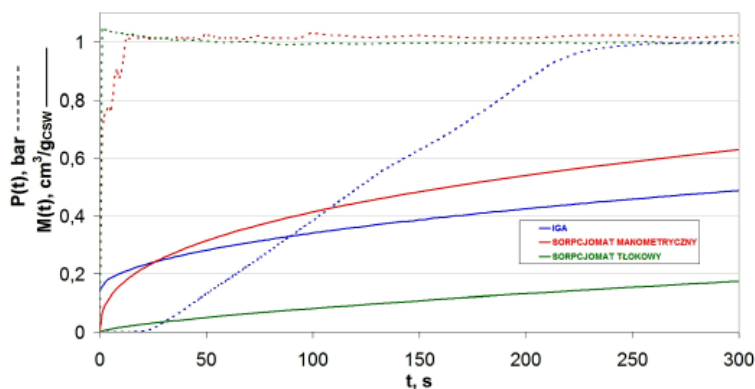
Przykładowe zmiany ciśnienia sorbatu oraz odpowiadające mu zmiany pojemności sorpcyjnej próbek węglowych nr 2, 4 i 5 w pierwszych 5 minutach pomiaru, zarejestrowane na poszczególnych urządzeniach, przedstawione zostały na rys. 11-13.



Rys. 10. Przykład problemów z utrzymaniem ciśnienia na wymaganym poziomie przez sorpcjomat tłokowy podczas procesu sorpcji w początkowym jego okresie



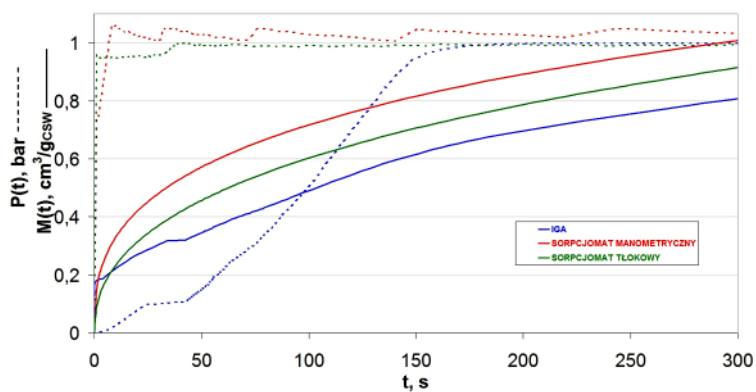
Rys. 11. Zmiany ciśnienia sorbatu oraz odpowiadające mu zmiany pojemności sorpcyjnej próbki węglowej nr 2 w pierwszych 5 minutach pomiaru, zarejestrowane na trzech urządzeniach



Rys. 12. Zmiany ciśnienia sorbatu oraz odpowiadające mu zmiany pojemności sorpcyjnej próbki węglowej nr 4 w pierwszych 5 minutach pomiaru, zarejestrowane na trzech urządzeniach

7. Wnioski

Przedstawione na wykresach z rys. 11-13 przebiegi zmian pojemności sorpcyjnej i ciśnienia w początkowej fazie procesów sorpcyjnych pokazują, iż w przypadku obu sorpcjomatów, zmiana ciśnienia następuje niemalże w sposób skokowy (czerwone i zielone linie przerywane na wykresach), dzięki czemu spełnione jest założenie H modelu uniporowego dyfuzji. Osiągnięcie skokowej zmiany ciśnienia w tych urządzeniach



Rys. 13. Zmiany ciśnienia sorbatu oraz odpowiadające mu zmiany pojemności sorpcyjnej próbki węglowej nr 5 w pierwszych 5 minutach pomiaru, zarejestrowane na trzech urządzeniach

wynika z charakteru ich pracy. Ponadto ogromną zaletą sorpcjomatu manometrycznego w stosunku do pozostałych dwóch urządzeń jest fakt, iż dobrze on radzi sobie nawet z bardzo szybkimi procesami sorpcyjnymi w początkowej fazie pomiaru, czego na pewno nie można powiedzieć o pozostałych dwóch urządzeniach. Stąd też mogą wynikać różnice w wyznaczaniu efektywnych współczynników dyfuzji na podstawie wyników pomiarów wygenerowanych przez poszczególne urządzenia.

Dużą wadą obu sorpcjomatów jest za to konieczność kalibracji objętości wolnej wokół próbki, co zwiększa niepewność pomiarową tych urządzeń w porównaniu z urządzeniem grawimetrycznego IGA, gdzie mierzona jest bezpośrednio masa gazu biorącego udział w procesach sorpcyjnych.

Testy przeprowadzone na sorpcjomacie tłokowym wykazały, iż częstotliwość pracy układu sterującego może być zbyt niska w przypadku eksperymentów prowadzonych na próbkach o wysokim współczynniku dyfuzji, co może powodować zaniżanie wartości D_e na podstawie przebiegu zarejestrowanego za pomocą tego urządzenia.

Wszystkie przetestowane urządzenia wykazały bardzo dużą zbieżność wyników oceny pojemności sorpcyjnych tych samych próbek, co pozwala stwierdzić, iż mogą one być używane do wyznaczania izoterm sorpcji w laboratoryjnych pomiarach.

Wyniki szacowania efektywnych współczynników dyfuzji na podstawie przebiegów generowanych przez trzy przetestowane urządzenia nie różniły się więcej niż o 50%, co wynikało z ograniczeń i charakteru pracy poszczególnych urządzeń. Choć różnice w wyznaczaniu D_e przez poszczególne urządzenia mogą wydawać się duże, to jednak w skali zmienności efektywnego współczynnika dyfuzji węgla w zakresie czterech rzędów wielkości, mogą one być akceptowalne. Ponadto zastosowanie wyższej klasy ziarnowej węgla, pozwoliłoby uzyskać znacznie lepszą zbieżność wyników, jednak badania takie pochłonęłyby znacznie więcej czasu.

Praca została wykonana w roku 2013 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, Vol. 5, Iss. 6, p. 475-494.
- Benham M.J., Ross D.K., 1989. *Experimental determination of absorption-desorption isotherms by computer controlled gravimetric analysis*. Zeitschrift für Physikalische Chemie, Vol. 163, p. 25-32.
- Crank J., 1975. *The Mathematics of diffusion*, 2nd ed. Oxford.
- Gawor M., 1993. *Sorpcja i dyfuzja gazów*. Archiwum Górnictwa, Vol. 38, Iss. 3, p. 217-261.
- Kawęcka J., 1988. *Sorpcja gazów i par a właściwości polskich węgla kamiennych jako układów dyspersyjnych*. Zeszyty Naukowe AGH, Chemia, z. 8.
- 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, t. 13, nr 1-4, s. 37-44.

- Kudasik M., Topolnicki J., 2010. *Masowy przepływomierz kapilarny do badań kinetyki uwalniania zasorbowanego gazu*. Prace Instytutu Mechaniki Górotworu PAN, t. 12, nr 1-4, s. 27-33.
- Kudasik M., 2012. *Sorpcjomat krokowy – nowatorska aparatura do pomiarów sorpcyjnych w warunkach stałego ciśnienia gazu*. Prace Instytutu Mechaniki Górotworu PAN, t. 14, nr 1-4, s. 33-43.
- Pillalamarry M., Harpalani S., LiuGas S., 2011. *Diffusion behavior of coal and its impact on production from coalbed methane reservoirs*. International Journal of Coal Geology, Vol. 86, p. 342-348.
- Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 28 czerwca 2002 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy, prowadzenia ruchu oraz specjalistycznego zabezpieczenia przeciwpożarowego w podziemnych zakładach górniczych (Dz. U. Nr 139, poz. 1169).
- Rozporządzenie Ministra Spraw Wewnętrznych i Administracji z dnia 14 czerwca 2002 r. w sprawie zagrożeń naturalnych w zakładach górniczych (Dz. U. Nr 94, poz. 841, z 2003 r. Nr 181, poz. 1777 oraz z 2004 r. Nr 219, poz. 2227).
- 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, t. 12, nr 1-4, s. 43-50.
- 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.

Measurements of the sorption kinetics in the coal-methane system using various research tools

Abstract

The kinetics of sorption processes in the coal-methane systems is expressed mostly by the effective diffusion coefficient D_e . In Polish laboratories the effective diffusion coefficient is usually determined by the IGA gravimetric system, dedicated for sorption measurements based on the analysis of changes of the coal sample's mass as a consequence of sorption processes. The author summarises the results of sorption kinetics measurements obtained with two devices designed by the author, compare with the results obtained with the reference device (the IGA system). Coal samples used in the tests were saturated with methane, starting from the vacuum up to pressure 1 bar. The sorption capacity changes of coals, registered by each device, were then used to determine the effective diffusion coefficients of the coal samples, recalling the uniporous diffusion model. The results were subjected to statistical analysis.

Keywords: effective diffusion coefficient, sorption kinetics, coal