

Powtarzalność wyznaczania izoterm sorpcji gazu na różnych aparaturach badawczych przy wielokrotnych cyklach pomiaru

MATEUSZ KUDASIK, NORBERT SKOCZYLAS

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

Streszczenie

Praca zawiera opis dwóch metod wyznaczania parametrów izoterm sorpcji z wykorzystaniem komercyjnej wagi sorpcyjnej IGA-001 oraz autorskiego urządzenia wolumetrycznego – sorpcjomatu manometrycznego. Na urządzeniach tych wyznaczono, niezależnie, izotermę sorpcji dla trzech ziarnistych próbek węgla, trzykrotnie badania powtarzając. Pozwoliło to na przeprowadzenie analiz powtarzalności wyników i ich porównywalności dla różniących się metod. Przeprowadzone badania wykazały dużą zbieżność wyników generowanych przez urządzenia oraz powtarzalność rezultatów przy kolejnych cyklach pomiaru.

Słowa kluczowe: Izoterma sorpcji, powtarzalność pomiaru, aparatura sorpcyjna, węgiel kamienny

1. Wstęp

Wyniki wszelkich badań naukowych, jak i rutynowych inżynierskich oznaczeń parametrów powinny charakteryzować się powtarzalnością oraz niezależnością od wykorzystanego narzędzia pomiarowego. W szczególności duże oczekiwania stawiane są analizom parametrów wykorzystywanych do oceny stanu zagrożenia czynnikami wpływającymi na bezpieczeństwo pracy ludzi. W żadnej dziedzinie gospodarki problem ten nie jest aż tak poważny jak w górnictwie. 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 (Skoczylas, 2014). 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. Metan jest także przyczyną zagrożenia wyrzutami gazów i skał. Aktualnie pokłady zaliczone do zagrożonych bądź skłonnych do występowania wyrzutów metanu i skał znajdują się w obszarach górniczych kopalń „Pniówek”, „Borynia-Zofiówka” Ruch Zofiówka, „Jas-Mos”, „Krupiński” oraz „Burdyk”. Zagrożenie wyrzutami węgla i gazu w kopalniach górnośląskich może wzrastać. Może ono dotyczyć nie tylko wymienionych wcześniej kopalń. Z uwagi na rosnące z głębokością nasycenie węgla metanem, zagrożone wyrzutami mogą być również inne kopalnie Górnośląskiego Zagłębia Węglowego jak. np. „Szczygłowice”, „Bielszowice”, „Knurów”, „Halemba”, „Sośnica”.

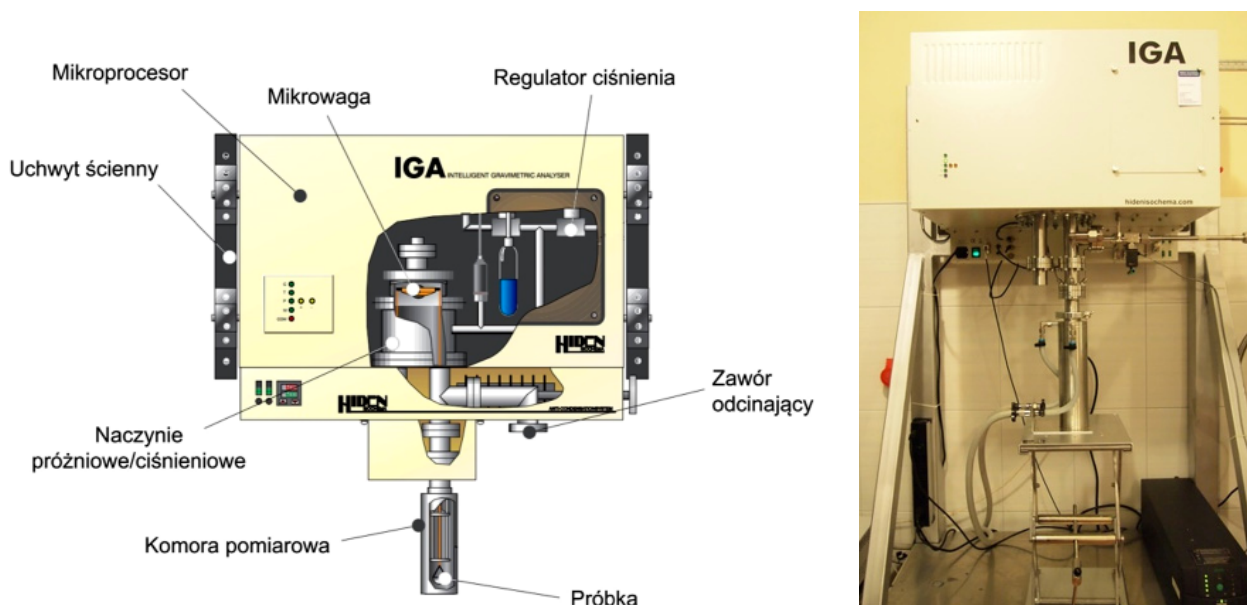
Biorąc pod uwagę skalę zagrożenia wynikającego z obecności metanu w węglu, nadrzędnym celem jednostek prowadzących badania dla górnictwa, jak i projektantów przyrządów metrologicznych powinna być dbałość o rzetelność dostarczanych wyników i metrologicznych rozwiązań technicznych. Autorzy niniejszej pracy dokonali analizy powtarzalności wyznaczania izoterm sorpcji gazu na różnych aparaturach badawczych przy wielokrotnych cyklach pomiaru. Praca zawiera wyniki badań wraz z ich interpretacją.

2. Aparatura pomiarowa

W ramach prezentowanej pracy przeprowadzono badania porównawcze powtarzalności procesów adsorpcji gazów w próbkach węgla kamiennego przy zastosowaniu różnych narzędzi pomiarowych. Wykorzystane zostały dwa urządzenia różniące się specyfiką działania. Jednym z nich było komercyjne urządzenie grawimetryczno-sorpcyjne IGA-001 (Benham i Ross, 1989; Wierzbicki i Skoczylas, 2010). Drugą aparaturę stanowiło autorskie urządzenie wolumetryczne – sorpcjomat manometryczny (Kudasik i in., 2011). Badanie powtarzalności procesów sorpcyjnych na poszczególnych urządzeniach polegało na wielokrotnym powtarzaniu cyklu pomiarowego. Analizie podlegały izoterm sorpcji metanu na próbkach węglowych, wyznaczone na podstawie pomiarów zarejestrowanych na obu aparaturach.

2.1. Urządzenie grawimetryczno-sorpcyjne – IGA-001

IGA-001 (*Intelligent Gravimetric Analyser*) firmy Hiden Isochema to aparatura do prowadzenia pomiarów sorpcyjnych metodą grawimetryczną. Schemat budowy urządzenia oraz zdjęcie stanowiska badawczego przedstawione zostały na Rys. 1.

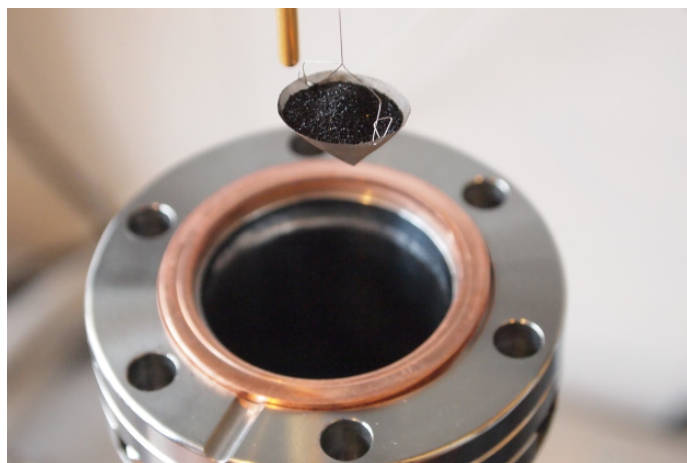


Rys. 1. Schemat oraz zdjęcie grawimetrycznego analizatora sorpcji IGA-001

Badanie za pomocą systemu IGA-001 polega na śledzeniu zmian masy próbki w funkcji czasu, wywołanych sorpcją/desorpcją gazu. Pomiaru prowadzone są w warunkach stałego ciśnienia sorpcji w zakresie 0÷20 bar oraz przy stałej temperaturze w zakresie 5÷80°C, jednak zakresy te mogą być modyfikowane, poprzez rozbudowę aparatury, w zależności od potrzeb klienta. IGA-001 umożliwia prowadzenie w pełni zautomatyzowanych badań poprzez programowanie sekwencji całej serii pomiarowej dla danej próbki. Za pomocą aparatury tej możliwe jest wyznaczanie izoterm sorpcji gazów i par na dowolnym sorbencie i przy wykorzystaniu dowolnego sorbatu.

Bezpośrednim parametrem będącym miarą sorpcji gazu w próbce sorbatu na urządzeniu IGA-001 jest pomiar zmian masy próbki wywołanych procesami sorpcyjnymi. Próbka poddawana badaniom znajduje się w komorze pomiarowej, w której panują ustalone warunki pomiaru (ciśnienie i temperatura). Próbka umieszczana jest w szalce (Rys. 2) podwieszanej do precyzyjnej mikrowagi, która z kolei sterowana jest za pomocą układu mikroprocesorowego. Zmiany masy próbki rejestrowane są w sposób ciągły w funkcji czasu, dzięki czemu dla każdego punktu izoterm adsorpcji rejestrowana jest również kinetyka procesu w ustalonych warunkach pomiarowych.

Rozdzielczość pomiarowa mikrowagi wynosi 0.1 µg, a maksymalny zakres zmian masy badanej próbki wynosi 100 mg, przy czym typowa masa próbki wynosi około 500 mg. Sorbat doprowadzany jest



Rys. 2. Próbkę umieszczana na szalce urządzenia IGA-001

z zewnętrznej butli za pośrednictwem regulatora ciśnienia do komory pomiarowej. Komora pomiarowa, w której znajduje się szalka z próbką, stabilizowana jest termicznie za pomocą kąpieli wodnej. Pomiary są całkowicie zautomatyzowane i sterowane przez specjalistyczne oprogramowanie, za pomocą którego ustawić można wszystkie niezbędne parametry w jakich prowadzone są badania.

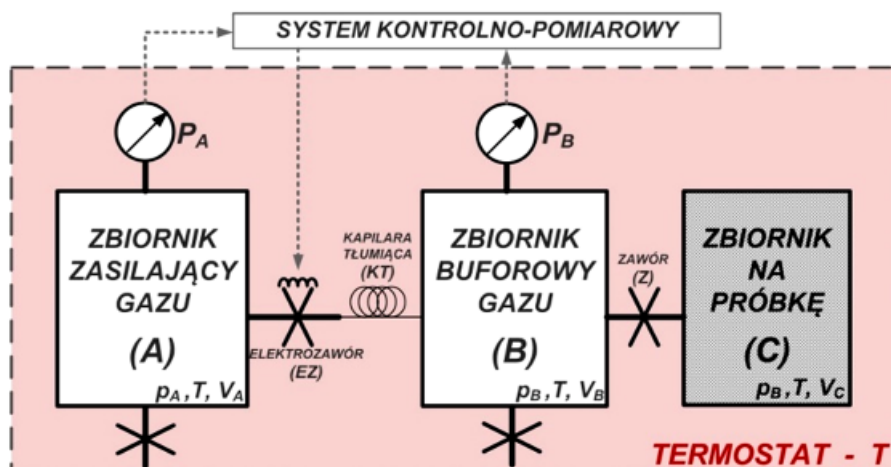
Ocenia się, że w Polsce pracuje kilkanaście zestawów aparatury pomiarowej typu IGA, w tym w trzech instytucjach związanych z górnictwem (GIG, ZOK, IMG PAN).

2.2. Urządzenie wolumetryczne – sorpcjomat manometryczny

Sorpcjomat manometryczny jest urządzeniem wolumetrycznym zbudowanym w Pracowni Mikrometryki IMG PAN, przeznaczonym do pomiarów sorpcyjnych w warunkach izobarycznych i izotermicznych (Kudasik i in., 2010).

Sorpcjomat manometryczny składa się z trzech połączonych ze sobą zbiorników (Rys. 3):

- Zbiornika zasilającego gazu (A) zaopatrzonego w przetwornik ciśnienia (P_A). W zbiorniku tym znajduje się zapas sorbatu, który kierowany jest do dwóch pozostałych zbiorników, dla uzupełnienia ubytków gazu wywołanych przez adsorpcję. Zmiany ciśnienia (p_A) w zbiorniku (A) są miarą ilości związanego sorpcyjnie gazu.
- Zbiornika buforowego gazu (B) zaopatrzonego w przetwornik ciśnienia (P_B). Wskazania przetwornika (P_B) pozwalają na stabilizację ciśnienia gazowego sorbatu (p_B).
- Zbiornika (C) zawierającego próbkę. Zbiornik ten w trakcie pomiaru jest połączony ze zbiornikiem buforowym za pośrednictwem zaworu (Z), co zapewnia warunki izobaryczne sorpcji.



Rys. 3. Sorpcjomat manometryczny – schemat ideowy

Ilość gazu wiązanego sorpcyjnie wyznaczana jest jako wynik bilansu zawartości 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). Pomiaru za pomocą sorpcjomatu manometrycznego prowadzone są przy stałym ciśnieniu gazowego sorbatu (p_B). Ciśnienie to jest stabilizowane na wybranym poziomie w zakresie 0÷10 bar. Temperatura (T) jest stabilizowana w zakresie 20÷40°C.

Próbka sorbentu poddawana badaniom na sorpcjomacie manometrycznym umieszczana jest w zbiorniku (C) na próbkę, którego objętość wynosi $V_A = 78.5 \text{ cm}^3$. Próbkę stanowić może sorbent w formie rdzenia, brykietu, bądź w postaci ziarnistej (Rys. 4).



Rys. 4. Ziarnista próbka węgla umieszczana w zbiorniku na próbkę sorpcjomatu manometrycznego

3. Próbki przeznaczone do badań

Do sorpcyjnych badań porównawczych użyto trzech ziarnistych próbek węglowych, pochodzących z kopalń KWK „Pniówek” i KWK „Budryk” z Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Specyfikacja poszczególnych urządzeń przewiduje zastosowanie w pomiarach różnych mas materiału węglowego, stąd do badań na aparaturze IGA-001 przesiano próbki o masie około 0.5 g, do pomiarów za pomocą sorpcjomatu manometrycznego użyto próbek o masie około 50 g. Podstawowe parametry próbek przeznaczonych do badań zestawiono w tabeli 1.

Tab. 1. Parametry próbek użytych do badań

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

4. Procedura pomiarowa

Procedura pomiarowa opracowana została w celu zapewnienia powtarzalności kolejnych pomiarów oraz przede wszystkim porównywalności wyników uzyskanych na różnych urządzeniach. Każde z zastosowanych urządzeń pomiarowych charakteryzuje specyfika jego pracy, w związku z czym, aby różnice te zminimalizować, konieczne było opracowanie procedury pomiarowej.

Procedura pomiarowa była powtarzana przy każdym pomiarze dla każdej badanej próbki i składała się ona z kolejnych cykli:

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

Na każdym urządzeniu badawczym procedura pomiarowa była podobna. Po cyklach przygotowania próbki do pomiaru i jej odpompowaniu, ustawiano w aparaturze warunki pomiarów (ciśnienie i temperaturę), a następnie uruchamiano pomiar i rejestrację wyników. Wszystkie pomiary przeprowadzone zostały przy użyciu metanu jako gazu sorbującego. Warunki pomiaru, dla kolejnych próbek były różne, jednak dla danej próbki na każdej z trzech użytych aparatów, warunki pomiarów były takie same. Ciśnienia nasycania metanu oraz temperatury pomiarów dla wszystkich przebadanych próbek zestawione zostały w tabeli 2.

Tab. 2. Warunki pomiarów dla pojedynczego cyklu procedury pomiarowej

Nr próbki	Ciśnienia nasycania [bar]	Temperatura pomiaru [°C]
1	1 → 10	25
2	1 → 3 → 10	40
3	1 → 3 → 10	40

Głównym celem przeprowadzonych pomiarów, oprócz oceny porównywalności wyników na poszczególnych urządzeniach badawczych, była również analiza powtarzalności generowanych wyników na poszczególnych urządzeniach badawczych. Każda próbka przeznaczona do badań poddawana było trzykrotnym cykлом pomiarowym w tych samych warunkach na obu aparaturach badawczych. Analizie podlegały izotermie sorpcji metanu dla każdej próbki węglowej, wyznaczone z równania izotermi Langmuir'a (Ościak, 1983):

$$a = a_m \cdot \frac{K \cdot P}{1 + K \cdot P} \quad (1)$$

gdzie:

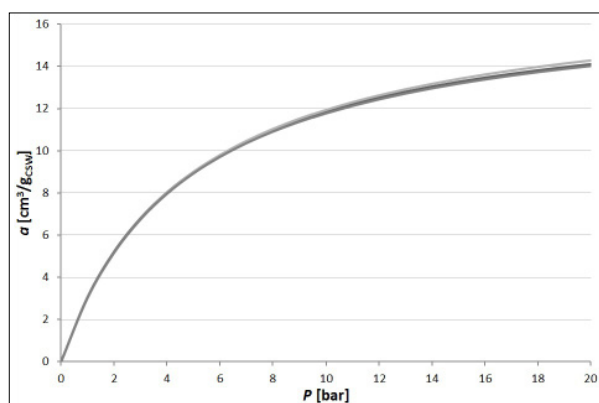
a_m – graniczna wielkość adsorpcji, [cm³/g],

K – stała równowagi adsorpcyjnej, [1/bar].

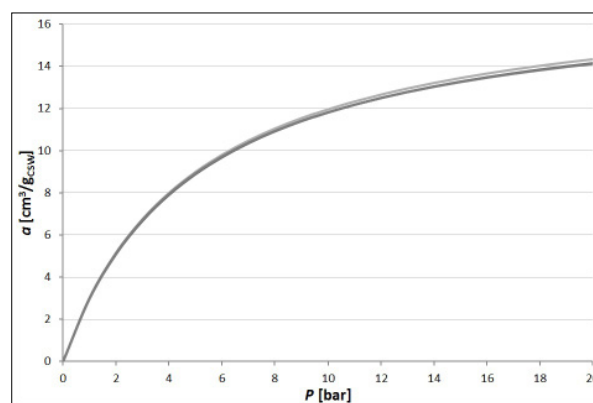
Analizie porównawczej i statystycznej podlegały parametry a_m oraz K izotermi Langmuir'a. Dla każdej próbki wyznaczono trzy pary parametrów a_m i K , odpowiadające trzem cyklom pomiarowym na danej aparaturze. Na podstawie tych trzech par parametrów, wyznaczono dla nich wartości średnie \bar{a}_m i \bar{K} oraz odchylenia standardowe σ_{a_m} i σ_K . Następnie tak wyznaczona izoterma sorpcji dla wartości średnich wraz z odchyleniami standardowymi, porównane zostały ze sobą dla dwu urządzeń badawczych.

5. Wyniki

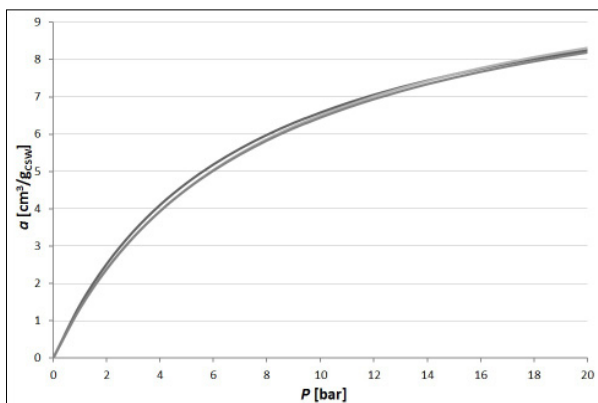
Wyniki pomiarów w postaci izoterm sorpcji przedstawiono na wykresach poniżej. Wykresy 5, 7, 9 to izotermie zarejestrowane przez urządzenie IGA odpowiednio dla próbek 1, 2, 3. Każdy z wykresów przedstawia 3 izotermie będące kolejnymi powtórzeniami w niezmiennych warunkach. Analogicznie wykresy 6, 8, 10 to izotermie zarejestrowane przez sorpcjomat manometryczny odpowiednio dla próbek 1, 2, 3. Podob-



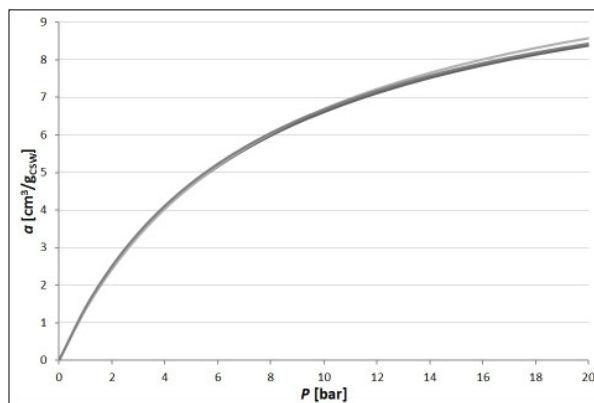
Rys. 5. Izotermie Langmuir'a sorpcji metanu trzykrotnie nasyconej próbki 1 wyznaczone urządzeniem IGA



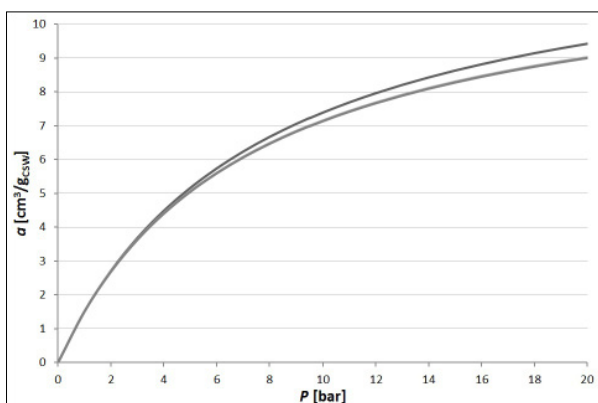
Rys. 6. Izotermie Langmuir'a sorpcji metanu trzykrotnie nasyconej próbki 1 wyznaczone sorpcjomatem manometrycznym



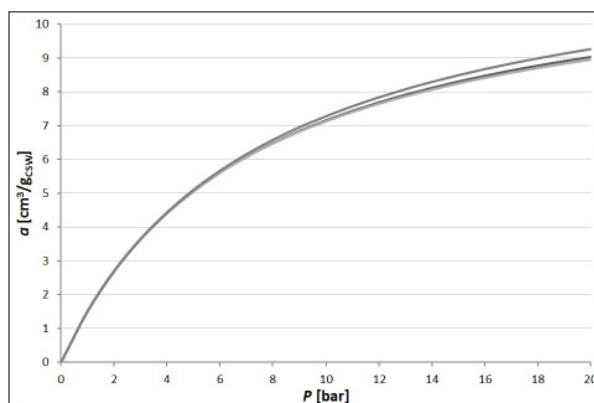
Rys. 7. Izotermy Langmuir'a sorpcji metanu trzykrotnie nasyconej próbki 2 wyznaczone urządzeniem IGA



Rys. 8. Izotermy Langmuir'a sorpcji metanu trzykrotnie nasyconej próbki 2 wyznaczone sorpcjomatem manometrycznym



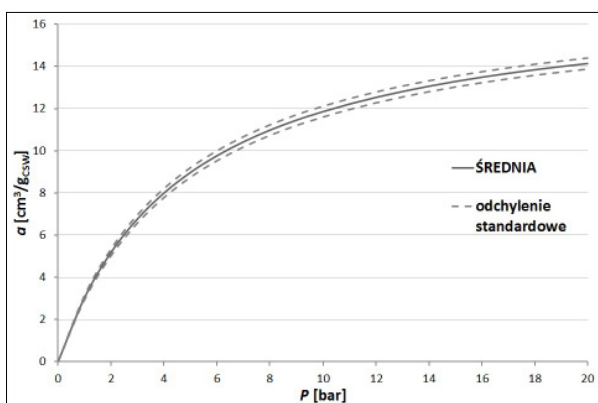
Rys. 9. Izotermy Langmuir'a sorpcji metanu trzykrotnie nasyconej próbki 3 wyznaczone urządzeniem IGA



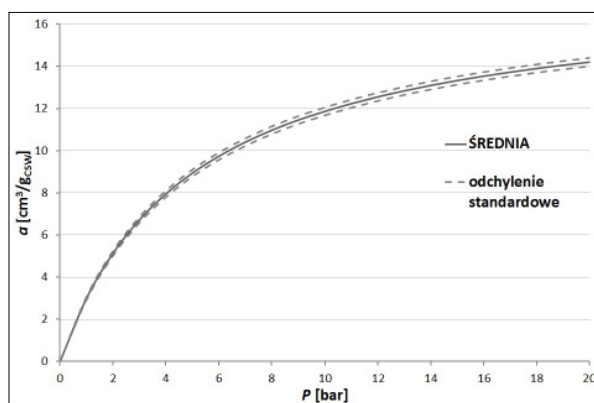
Rys. 10. Izotermy Langmuir'a sorpcji metanu trzykrotnie nasyconej próbki 3 wyznaczone sorpcjomatem manometrycznym

nie jak w przypadku obserwacji na urządzeniu IGA w stałych warunkach dla każdej z próbek procedurę powtarzano trzykrotnie.

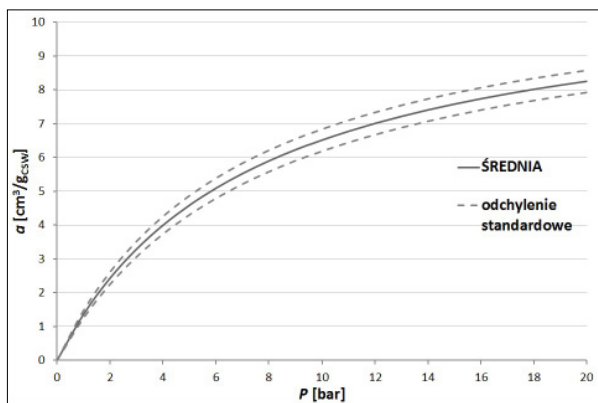
Na podstawie powtórzeń eksperymentów przy tych samych warunkach pomiarowych wyliczone zostały średnie wartości parametrów izoterm oraz odchylenia standardowe dla tych wartości. Wyniki przedstawione zostały na wykresach 11-16.



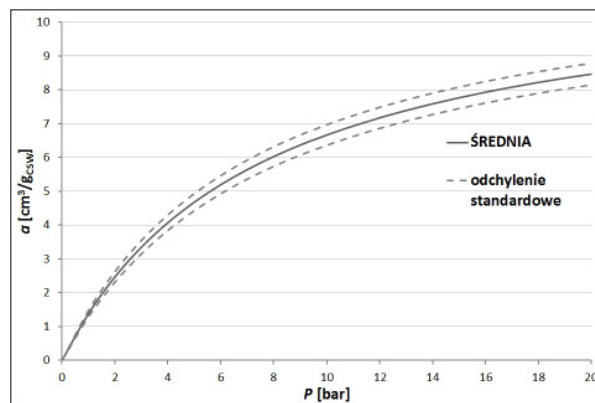
Rys. 11. Uśredniona izoterma sorpcji Langmuir'a trzykrotnie nasyconej próbki 1 na urządzeniu IGA



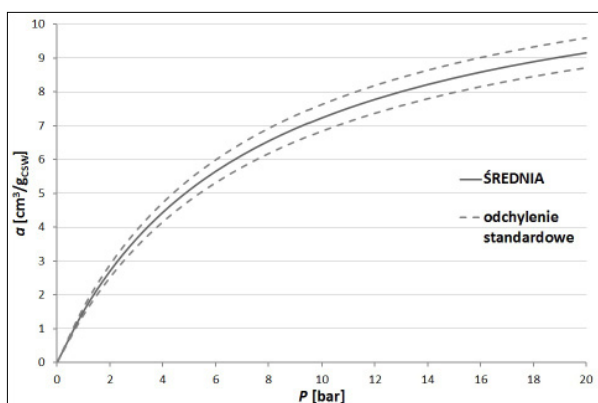
Rys. 12. Uśredniona izoterma sorpcji Langmuir'a trzykrotnie nasyconej próbki 1 na sorpcjomacie manometrycznym



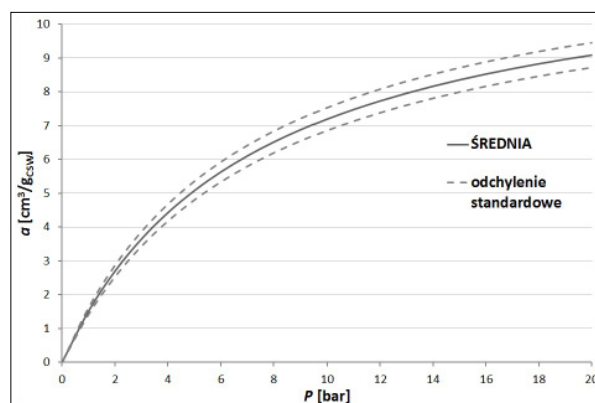
Rys. 13. Uśredniona izoterma sorpcji Langmuir'a trzykrotnie nasyconej próbki 2 na urządzeniu IGA



Rys. 14. Uśredniona izoterma sorpcji Langmuir'a trzykrotnie nasyconej próbki 2 na sorpcjomacie manometrycznym



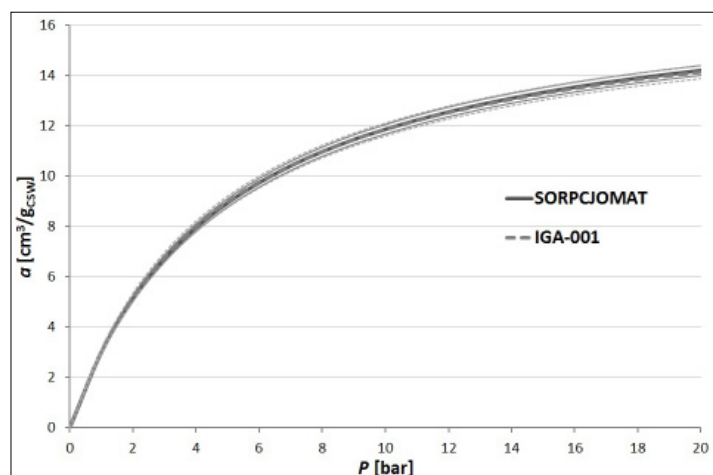
Rys. 15. Uśredniona izoterma sorpcji Langmuir'a trzykrotnie nasyconej próbki 3 na urządzeniu IGA



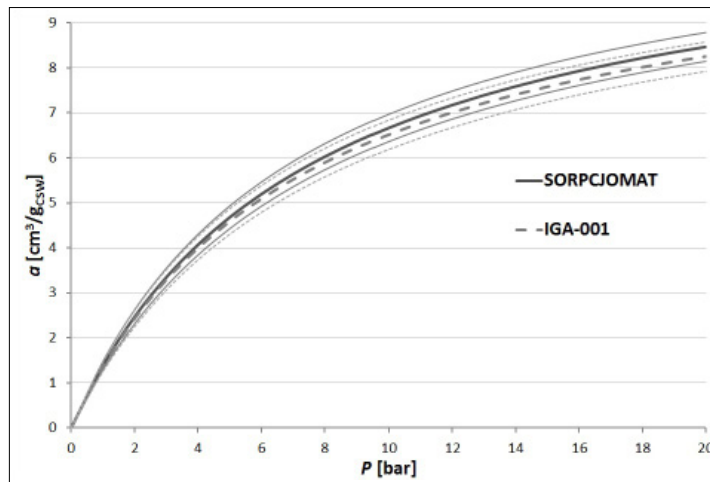
Rys. 16. Uśredniona izoterma sorpcji Langmuir'a trzykrotnie nasyconej próbki 3 na sorpcjomacie manometrycznym

Aby lepiej zilustrować zbieżność wyników dla tych samych próbek otrzymywanych różnymi metodami zestawiono uśrednione izotermie sorpcji wraz z odchyleniami standardowymi z poszczególnych serii powtórzeń (Rys. 17-19).

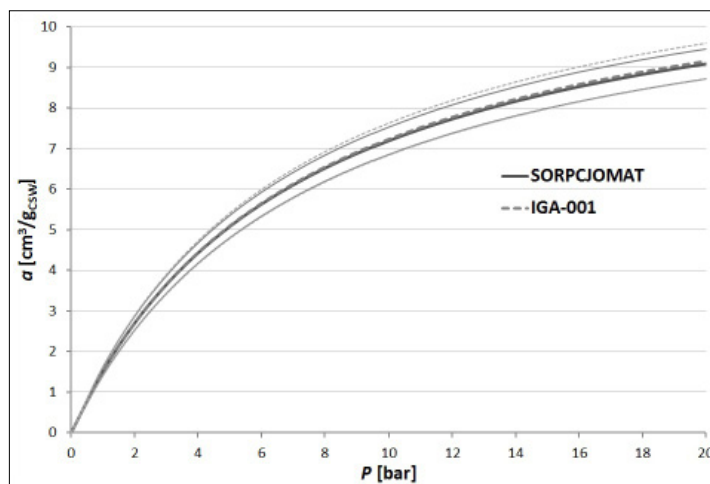
Wyniki wszystkich parametrów uzyskanych z przeprowadzonych pomiarów zestawione zostały w tabeli 3.



Rys. 17. Zestawienie uśrednionych izoterm sorpcji Langmuir'a (linie ciągłe) z marginesem odchylenia standardowego (linie przerywane) trzykrotnie nasyconych próbek 1 na urządzeniu IGA oraz sorpcjomacie manometrycznym



Rys. 18. Zestawienie uśrednionych izoterm sorpcji Langmuir'a (linie ciągłe) z marginesem odchylenia standardowego (linie przerywane) trzykrotnie nasyconych próbek 2 na urządzeniu IGA oraz sorpcjomacie manometrycznym



Rys. 19. Zestawienie uśrednionych izoterm sorpcji Langmuir'a (linie ciągłe) z marginesem odchylenia standardowego (linie przerywane) trzykrotnie nasyconych próbek 3 na urządzeniu IGA oraz sorpcjomacie manometrycznym

Tab. 3. Parametry równania izoterm sorpcji Langmuir'a uzyskane przy trzykrotnie nasyconych metanem próbkami 1, 2 i 3 na urządzeniu IGA-001 oraz na sorpcjomacie manometrycznym

Nr próbki	Cykl	IGA-001		Sorpcjomat manometryczny	
		a_m [cm ³ /g]	K [1/bar]	a_m [cm ³ /g]	K [1/bar]
1	1	17,41	0,214	17,64	0,203
	2	17,78	0,204	17,89	0,202
	3	17,32	0,213	17,52	0,208
	średnia	17,50	0,210	17,68	0,204
	odchylenie	0,2431	0,005	0,1914	0,003
2	1	11,03	0,148	11,45	0,137
	2	11,51	0,130	11,93	0,128
	3	11,23	0,135	11,43	0,141
	średnia	11,26	0,138	11,60	0,135
	odchylenie	0,2413	0,009	0,2858	0,007
3	1	13,01	0,132	12,24	0,141
	2	12,22	0,141	12,03	0,145
	3	12,18	0,141	12,73	0,134
	średnia	12,47	0,138	12,34	0,140
	odchylenie	0,4650	0,006	0,3603	0,006

6. Wnioski i podsumowanie

W pracy przedstawione zostały obszerne badania porównawcze wyników metod wyznaczania izoterm sorpcji metanu na węglu. Prace nie ograniczały się jedynie do porównania pojedynczych wyników osiągniętych różnymi metodami, lecz badana była także powtarzalność wyników w obrębie analizowanych metod. Należy podkreślić, iż badania sorpcyjne są bardzo czasochłonne. Niezależnie od metody, dla przyjętej klasy ziarnowej próbki węgla (0.20-0.25 mm) pojedynczy cykl pomiarowy trwał około 5-7 dni. Cykl składał się z fazy przygotowawczej materiału węglowego (kruszenie, sianie, suszenie), dobowego odpompowywania węgla oraz dobowej rejestracji każdego z punktów sorpcyjnych.

Dla obu metod i każdej z badanych próbek trzykrotnie powtórzono procedurę wyznaczania izoterm sorpcji. Izotermie opisane zostały równaniem Langmuir'a. W obrębie powtórzeń poszczególnych próbek i urządzeń wyznaczono uśrednione wartości współczynników izoterm oraz ich odchylenia standardowe. W przypadku obu analizowanych urządzeń powtarzalność wyników była duża, gdzie ich rozbieżność nie przekraczała 5%.

W ostatecznym zestawieniu porównano uśrednione izotermie sorpcji dla poszczególnych próbek wyznaczone różnymi metodami. Liniami przerywanymi zaznaczone zostały zakresy izoterm wynikające z wartości odchyłeń standardowych w poszczególnych cyklach pomiarowych. Dla każdej z próbek uśredniona izoterma wyznaczona jedną z metod mieści się w zakresie izoterm wynikającej z wartości odchyłeń standardowych drugiej metody. Pozwala to stwierdzić, iż zastosowane metody grawimetryczna i wolumetryczna do wyznaczania izoterm sorpcji metanu na próbkach węgla kamiennego są ze sobą zgodne. W opinii autorów pracy przebadane urządzenia generują zbieżne wyniki i mogą być stosowane zamiennie.

Praca została wykonana w roku 2014 w ramach prac statutowych realizowanych w IMG PAN w Krakowie, finansowanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Literatura

- Benham M.J., Ross D.K., 1989: *Experimental determination of absorption-desorption isotherms by computer controlled gravimetric analysis*, Z. Phys. Chem., 25, 163-166.
- Kudasik M., Skoczylas N., Topolnicki J., Wierzbicki M., 2011: *Wyznaczanie efektywnego współczynnika dyfuzji za pomocą nowatorskiego układu do pomiarów akumulacji i uwalniania gazów z próbek węglowych*, Prace Instytutu Mechaniki Górotworu PAN, Tom 13, nr 1-4, s. 37-44.
- Kudasik M., Skoczylas N., Sobczyk J., Topolnicki J., 2010: *Manostat - an accurate gas pressure stabilizer*, Measurement Science and Technology 21/2010
- Ościk Z., 1983: *Adsorpcja*, Warszawa, PWN, s. 15-18.
- Skoczylas N., 2014: *Estimating gas and rock outburst risk on the basis of knowledge and experience - the expert system based on fuzzy logic*. Arch. Min. Sci., Vol. 59, No , p.
- Wierzbicki M., Skoczylas N., 2010: *Wybrane sposoby określania efektywnego współczynnika dyfuzji na podstawie przebiegów kinetyki nasywania/uwalniania gazu z próbki węglowej*, Prace IMG PAN, 2010.

Repeatability of gas sorption isotherms obtained on various types of apparatus in multiple measurement cycles

Abstract

The study summarises two methods of obtaining the sorption isotherms using a commercially available sorption balance IGA-001 and a manometric sorption meter- a volumetric device engineered by the author. Sorption isotherms were obtained independently by the two methods, using three grainy coal samples. The measurement procedure was repeated three times to verify the repeatability of test results and to check how they compare. Measurement data show a high degree of correspondence between the results obtained by the two methods and results are found to be repeatable in subsequent measurement cycles.

Keywords: sorption isotherm, repeatability of measurements, sorption apparatus, hard coal