

Sposób wyznaczania wartości efektywnego współczynnika dyfuzji w niepełnym czasie pomiaru sorpcji

MIROSLAW WIERZBICKI, TOMASZ MURZYN

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

Streszczenie

W pracy przedstawiono modelowe oraz laboratoryjne wyniki badań układu węgiel-gaz. Badania obejmowały określenie własności kinetycznych sorpcji metanu na węglu (efektywnego współczynnika dyfuzji) oraz pojemności sorpcyjnych wybranych węgli (w tym izoterm sorpcji) przy użyciu modelu numerycznego wynikającego z rozwiązania drugiego równania Ficka oraz wyników uzyskanych na urządzeniu grawimetrycznym IGA-01 (Intelligent Gravimetric Analyzer). Wyniki pozwalają na szacowanie wartości efektywnego współczynnika dyfuzji na podstawie początkowego przebiegu sorpcji.

Słowa kluczowe: sorpcja, dyfuzja, metan, węgiel

1. Wstęp

Pomiary przebiegu sorpcji metanu na węglu oraz zastosowanie uniporowego modelu dyfuzji pozwalają na wyznaczenie efektywnego współczynnika dyfuzji D_e . Współczynnik dyfuzji decyduje o kinetyce uwalniania metanu z ziarn węgla o znanym promieniu. Wykonując badania dla potrzeb przemysłu węglowego ważny jest czas po jakim możemy oszacować wartości współczynnika dyfuzji oraz pojemności sorpcyjnej. Pomiary sorpcyjne (w tym również te prowadzone metodą grawimetryczną) są pomiarami czasochłonnymi. Jak pokazują wyniki symulacji komputerowych oraz pomiarów grawimetrycznych, wyznaczenie jednego punktu na izotermie sorpcji węgla o współczynniku dyfuzji $D_e = 2 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ (przy zapełnieniu na poziomie powyżej 95% pojemności sorpcyjnej) dla węgla klasy ziarnowej od 0.20 mm do 0.25 mm trwa około 100 godzin. W takich przypadkach poszukuje się metod i narzędzi szybszego szacowania poszukiwanych wielkości w oparciu o analizę początkowego przebiegu sorpcji. Jedną z takich metod jest przybliżenie relacji pomiędzy wielkością sorpcji a pierwiastkiem z czasu do funkcji liniowej, opisaną w literaturze (Pillalamarry i in., 2011).

2. Przyjęty model dyfuzji

W ramach niniejszej pracy, do opisu przebiegu uwalniania metanu z węgla zastosowano model uniporowy opisany w pracach (Crank, 1975; Clarkson i Bustin, 1999). W modelu tym analizuje się uwalnianie gazu z próbki sypanego, uziarnionego sorbentu. Próbka nasycana jest gazem sorbującym pod wybranym ciśnieniem. Uwalnianie gazu wywołane jest obniżeniem ciśnienia gazu otaczającego próbkę. Zakładamy, że proces uwalniania gazu ma charakter izotermiczny. W obrębie ziarn transport cząsteczek gazu daje się opisać jako złożenie kilku typów dyfuzji w zróżnicowanym systemie porowym sorbentu (King i Ertekin, 1989; Harpalani i Schraufnagel, 1990, 1990a). Dyfuzja jest napędzana gradientem stężenia cząstek zdeponowanego gazu. Badania sorpcyjne prowadzone przy użyciu różnych gazów potwierdziły, że węgiel kamienny posiada bardzo rozbudowany układ submikroporów. Kawęcka (1988) ocenia, że ponad 90% pustej przestrzeni zawartej w węglu kamiennym ma wymiary mniejsze od 10Å. Podobne wnioski znajdujemy w pracy Lambersona, Bustina, (1993). W rozważaniach przyjmuje się, że filtracyjny przepływ gazu pomiędzy

ziarnami sorbentu jest na tyle szybki w porównaniu z dyfuzją, jaka zachodzi we wnętrzu ziarna, że to właśnie dyfuzja decyduje o kinetyce uwalniania gazu.

W uniporowym modelu dyfuzji przyjmuje się następujące założenia:

- proces ma charakter izotermiczny,
- gaz uwalnia się z kulistego ziarna o promieniu 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 i pozostaje w równowadze ze stężeniem wolnego gazu otaczającego ziarno $c(r, t < 0) = c_0$,
- w momencie $t = 0$ następuje skokowa zmiana stężenia gazu otaczającego ziarno z wartości $c(r, t < 0) = c_0$ do wartości $c(r, t \geq 0) = c_1$, co uruchamia procesy desorpcji i transportu sorbatu,
- kinetyka uwalniania gazu zależna jest wyłącznie od kinetyki dyfuzyjnego transportu cząstek gazu w obszarze ziarna,
- transport cząstek sorbatu w obrębie ziarna jest opisywany liniowym prawem Ficka ze współczynnikiem dyfuzji D , uwzględniającym wszystkie mechanizmy dyfuzji,
- sorpcja zachodzi według liniowej izotermy Henry'ego.

Rozwiązanie równania dyfuzji dla modelu uniporowego, znane z literatury np. (Crank, 1975; Timofiejew, 1967), ma postać:

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

gdzie:

- D – współczynnik dyfuzji,
- R – promień ziarna,
- $m(t)$ – masa gazu zdeponowanego w próbce,
- $m(\infty)$ – granica do której w miarę upływu czasu zmierza masa gazu pozostającego w próbce.

Podstawiając w równaniu (1), w miejsce t czas $t_{0.5}$, po którym zapełnienie wynosi $0.5[m(0) - m(\infty)]$ otrzymamy równanie, nazywane równaniem Timofiejewa (Timofiejew, 1967), wykorzystywane do wyznaczania współczynnika dyfuzji:

$$D_e = \frac{0.308 \cdot R^2}{\pi^2 \cdot t_{0.5}} \quad (2)$$

W miejsce promienia R można zastosować promień równoważny R_r :

$$R_r = \sqrt[3]{\frac{2R_1^2 R_2^2}{R_1 + R_2}} \quad (3)$$

gdzie: R_1 i R_2 – to odpowiednio minimalny i maksymalny promień ziarn danej klasy ziarnowej. Promień równoważny pozwala na uzyskanie kinetyki uwalniania gazu dla wybranej klasy ziarnowej. Pillalamarry i inni (2011) stwierdzili, że dla czasów, gdy uwolnienie gazu jest mniejsze niż 0.5, rozwiązanie równanie (1) może być aproksymowane wzorem:

$$\frac{m(t)}{m(\infty)} = 6 \sqrt{\frac{D_e t}{\pi r^2}} \quad (4)$$

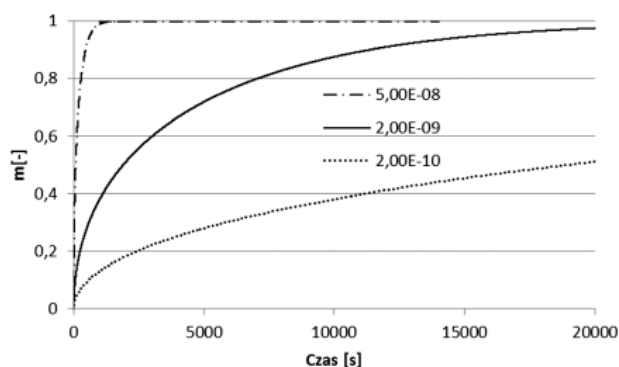
Równanie (4) pokazuje, że zależność pomiędzy czasowym uwolnieniem metanu z próbki węgla, a czasem, ma charakter zależności pierwiastkowej. Zauważmy, że dla $\frac{m(t)}{m(\infty)} = 0.5$ mamy: $0.5 = 6 \sqrt{\frac{D_e t_{0.5}}{\pi r^2}}$.

Wówczas $D_e = \frac{\pi}{144} \frac{r^2}{t_{0.5}}$, co oznacza niezgodność ze wzorem Timofiejewa (2), gdyż: $\frac{\pi^3}{144} \neq 0.308$. Wartości współczynników dyfuzji wyznaczone z równania Timofiejewa będą o ponad 40% wyższe od wartości wyznaczonych z równania (4).

3. Wyniki badań modelowych

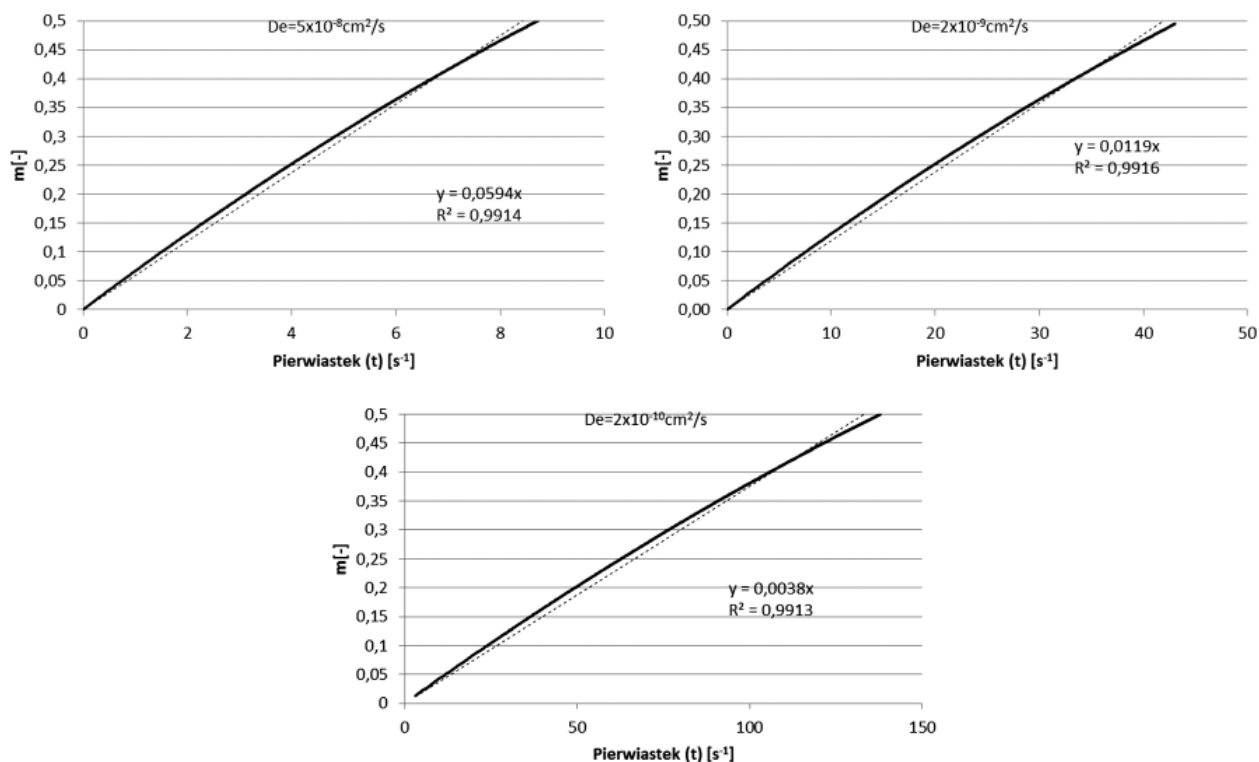
Dla określenia modelowego przebiegu uwalniania metanu z próbek o różnym uziarnieniu oraz różnych wartościach współczynników dyfuzji, przygotowano program komputerowy bazujący na rozwiązaniu równania (1) dla zadanych wartości współczynnika dyfuzji D oraz wielkości ziarna R . Obliczenia pokazały, że szereg występujący w równaniu (1) jest stosunkowo szybkozbieżny. Suma dziesięciu jego pierwszych członów pozwala na dobre odwzorowanie rozwiązania z błędem poniżej 3% w najslabiej odwzorowanych początkowych okresach przebiegu (Skoczylas i Wierzbicki, 2010).

Na rysunku 1 pokazano teoretyczne przebiegi akumulacji gazu na próbce klasy ziarnowej od 0.20 mm do 0.25 mm o współczynnikach dyfuzji wynoszących odpowiednio $5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, $1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ oraz $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$. Pokazany zakres zmienności współczynników dyfuzji zbliżony jest do tego, jaki spotkać możemy podczas badań węgla pochodzących z GZW (Wierzbicki, 2011; Dziurzyński i in., 2010).



Rys. 1. Przebiegi sorpcji zgodne z modelem uniporowym dla różnych wartości współczynników dyfuzji

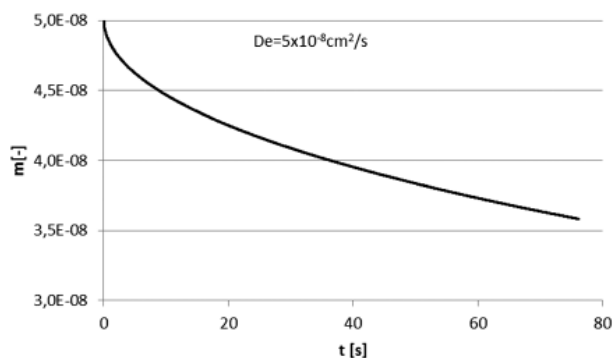
Na wykresach z rys. 2 pokazano zmiany masy zakumulowanego metanu obliczone na podstawie rozwiązania równania (1) dla współczynników dyfuzji wynoszących odpowiednio $5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, $2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$



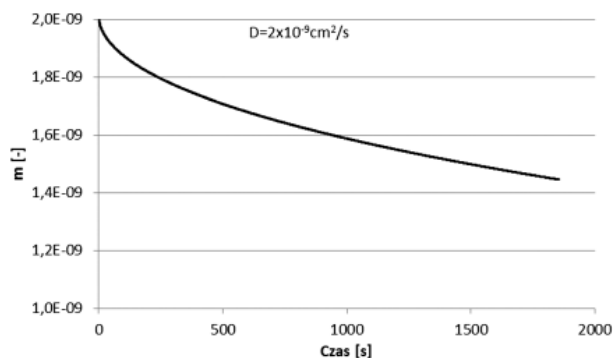
Rys. 2. Wykresy przedstawiające uwalnianie metanu z próbek węglowych o różnych współczynnikach dyfuzji w układzie $m(t) = f(\sqrt{t})$

i $2 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$. Czas, w którym dokonano obliczeń ograniczono do czasu połówkowego ($t < t_{0,5}$). Wykresy przedstawiono w funkcji pierwiastka z czasu. Jeśli rozwiązanie podane przez Pillalamarry'ego i innych (2011) (4) byłoby rozwiązaniem dokładnym, wówczas wykresy $m(t) = f(\sqrt{t})$ dla $t < t_{0,5}$ winny być liniami prostymi. W rzeczywistości założenie to nie jest w pełni spełnione. Na wykresach pokazano również dopasowania liniowe (proste przerywane) wraz z wartościami poszczególnych dopasowań. Wartości współczynników kierunkowych poszczególnych prostych podano na wykresach i wynoszą one od $0.0038 \text{ s}^{-1/2}$ do $0.0594 \text{ s}^{-1/2}$.

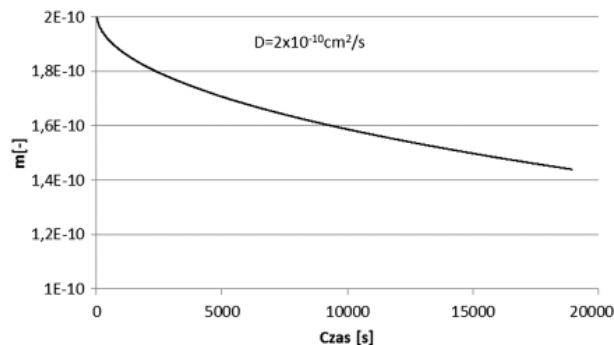
Wartości współczynników dyfuzji wyznaczone na podstawie zależności (4) nie mają stałej wartości. W każdym z przedstawionych przykładów modelowych wartość rzeczywista współczynnika dyfuzji jest równa wartości wyznaczonej z równania (5) dla czasu $t \rightarrow 0$. Wraz z upływem czasu obliczona wartość współczynników dyfuzji jest coraz bardziej zaniżona w stosunku do wartości rzeczywistej.



Rys. 3. Modelowe uwalnianie gazu z próbki. Współczynnik dyfuzji $D_e = 5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, średnica zastępcza ziarna $R = 0.011 \text{ m}$



Rys. 4. Modelowe uwalnianie gazu z próbki. Współczynnik dyfuzji $D_e = 2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, średnica zastępcza ziarna $R = 0.011 \text{ m}$



Rys. 5. Modelowe uwalnianie gazu z próbki. Współczynnik dyfuzji $D_e = 2 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, średnica zastępcza ziarna $R = 0.011 \text{ m}$

4. Wyniki badań sorpcyjnych uzyskane na urządzeniu grawimetrycznym

Przeanalizujemy jak wyglądają rzeczywiste kinetyki desorpcji metanu z węgla uzyskane podczas pomiarów grawimetrycznych prowadzonych na urządzeniu IGA-001. Metoda grawimetryczna, uznawana za metodę nowoczesną, jest aktualnie coraz częściej stosowana w badaniach sorpcyjnych. Jest ona jedyną metodą, którą w sposób bezpośredni dokonuje się wyznaczenia ilości zasorbowanej substancji. Proces sorpcji gazów na węglu charakteryzowany jest poprzez wielkość pojemności sorpcyjnej oraz efektywnego współczynnika dyfuzji D_e . Wielkości te mają kluczowe znaczenie dla bezpieczeństwa eksploatacji podziemnej i mogą być przydatne np. do weryfikacji obecnie stosowanych metod wyznaczania parametrów, takich jak metanonośność czy wskaźnik intensywności desorpcji.

Analizatory sorpcyjne, których zasada działania oparta jest na metodzie grawimetrycznej stosowane są do badań sorpcyjno-dyfuzyjnych zaledwie od kilkunastu lat (Benham i Ross, 1989). Zalety tej metody do

badania węgla kamiennych przedstawiają autorzy m.in. (Beamish i in., 1991; Levine, 1992) oraz (Saghafi i in., 2007). System IGA-001 (*Intelligent Gravimetric Analyser*) będący na wyposażeniu Laboratorium Układu Węgiel-Metan IMG PAN jest narzędziem pomiarowym posiadającym następujące zalety:

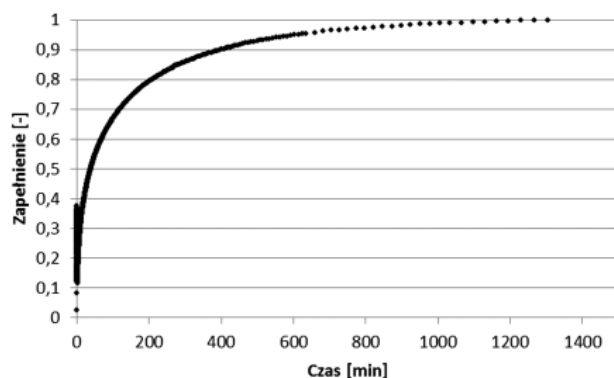
- Wysoce czuła mikrowaga umieszczona w termostatowanym reaktorze o wysokiej rozdzielczości i stabilności w długoczasowych pomiarach.
- Zbiornik ciśnieniowy przeznaczony do pomiarów w warunkach od wysokiej próżni do wysokich ciśnień.
- Precyzyjny system kontroli ciśnienia gazów.
- Uniwersalny regulator temperatury z wewnętrznym czujnikiem do pomiaru temperatury próbki.
- Pełna automatyzacja i obszerny pakiet oprogramowania do projektowania i kontroli eksperymentu, zbierania danych, analizy i eksportu danych.
- Unikalne i innowacyjne podejście do określania kinetyki sorpcji i izoterm równowagowych.

Pomiar sorpcji realizowany za pomocą systemu IGA-001 polega na śledzeniu zmian masy próbki w funkcji czasu, wywołanych sorpcją/desorpcją gazu. Na bazie uzyskanych wyników wyznaczyć można masę gazu zasorbowanego przez węgiel na podstawie różnicy pomiędzy masą początkową próbki (m_p) przed rozpoczęciem procesu sorpcji, a masą końcową (m_k) po jego zakończeniu. W taki sposób uzyskuje się wartość pojemności sorpcyjnej, zwykle wyznaczanej w przeliczeniu na czystą substancję węglową, po skorygowaniu masy węgla o zawartość balastu (popiół, wilgoć). Pojemność sorpcyjna odnoszona jest do warunków standardowych. Współczynnik dyfuzji D_e równy jest liczbowo ilości składnika dyfundującego przez jednostkową powierzchnię w jednostce czasu, przy jednostkowym gradiencie stężenia powodującym dyfuzję.

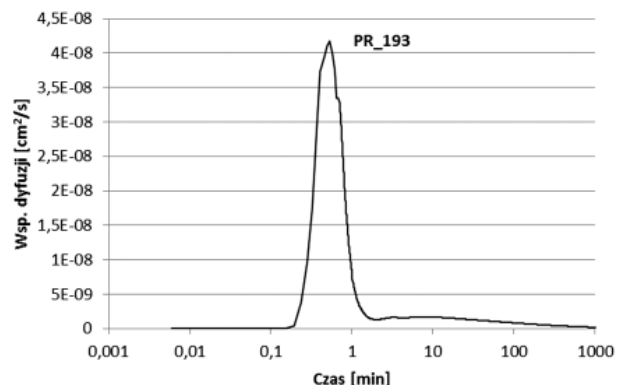
Do analizy wybrano wyniki uzyskane podczas pomiarów wykonanych na 13 próbkach węgla klasy ziarnowej 0.200 do 0.250 mm. próbki pochodziły z kopalń „Brzeszcze”, „Pniówek”, „Borynia-Zofiówka” i „Szczygłowice”. Badania przeprowadzono przy ciśnieniu równowagowym wynoszącym 1 bar. Rzeczywiste wartości współczynników dyfuzji badanych próbek zawierały się w przedziale od 1×10^{-9} cm²/s do 9×10^{-9} cm²/s.

Na rys. 6. pokazano przykładową kinetykę uwalniania metanu z próbki węgla o współczynniku dyfuzji $D_e = 1.66$ cm²/s (próbka nr 193). Czas zapełnienia sorpcyjnego próbki wynosił około 24 godzin.

Zmiany wartości współczynnika dyfuzji wyznaczone z równania (5) w funkcji trwania procesu akumulacji metanu na rzeczywistej próbce węgla, w skali półlogarytmicznej pokazano na rysunku 7.



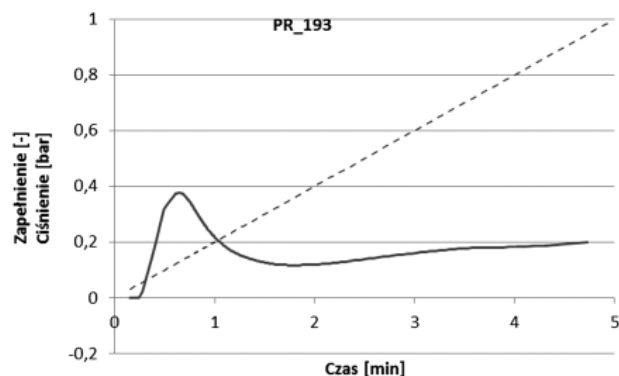
Rys. 6. Kinetyka sorpcji metanu na węglu o współczynniku dyfuzji $D_e = 1.66 \times 10^{-9}$ cm²/s



Rys. 7. Wartości współczynnika dyfuzji wyznaczone z równania (5) dla próbki PR_193

Na początku procesu widoczny jest bardzo silny wzrost wartości obliczonego współczynnika dyfuzji do wartości ponad 4×10^{-8} cm²/s, następnie gwałtowny spadek wartości D_e do wartości rzędu 10^{-9} cm²/s i kolejny, łagodny spadek obliczonej wartości współczynnika dyfuzji.

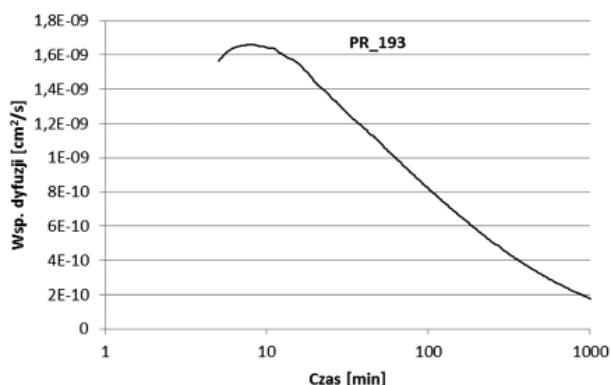
Na rysunku 8 pokazano obliczone zmiany zapełnienia sorpcyjnego w czasie pierwszych 5-ciu minut od zmiany ciśnienia. Wykres z rysunku 8 pokazuje, że początkowy przebieg sorpcji rejestrowany na urządzeniu grawimetrycznym nie nadaje się do bezpośredniej interpretacji fizycznej. Przyczyna ma naturę techniczną



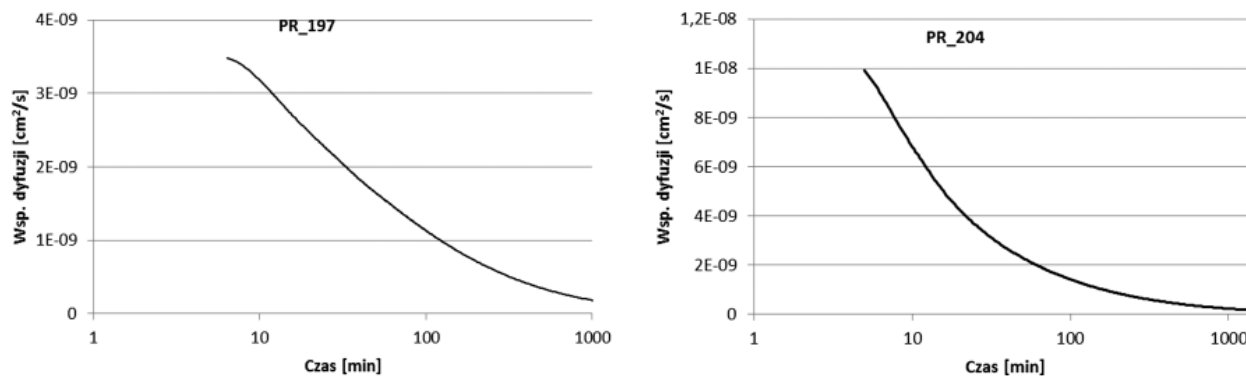
Rys. 8. Wykresy przedstawiające obliczone zapętnienie sorpcyjne (krzywa ciągła) oraz ciśnienie w reaktorze urządzenia grawimetrycznego w początkowym czasie pomiaru (krzywa przerywana)

związaną ze zmianami ciśnienia w komorze pomiarowej. Zadany gradient wzrostu ciśnienia w urządzeniu wynosił 200 mbar/min., co oznacza, że napełnienie komory sorpcyjnej trwa 5 minut. W tym czasie występują trudności w uzyskaniu stabilnych warunków termodynamicznych w trakcie pomiaru. Zmiany ciśnienia w komorze sorpcyjnej pokazano na rysunku 8 linią przerywaną.

Na kolejnym rysunku (rys. 9) pokazano fragment wykresu z rysunku 7 po odcięciu wartości współczynników dyfuzji obliczonych dla czasów $t < 5$ min. Wykres ten posiada wyraźne maksimum dla wartości $D_e = 1.66 \text{ cm}^2/\text{s}$. Analiza pozostałych wyników pomiarowych pokazała, że podobne maksima występują we wszystkich pomiarach. Przykładowe zmienności obliczonych współczynników dyfuzji dla próbek 197 i 204 pokazano na rysunku 10.



Rys. 9. Zmienność współczynnika dyfuzji wyznaczonego z równania (5) dla próbki węgla PR 193 o współczynniku dyfuzji $D_e = 1.66 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$



Rys. 10. Zmienności współczynników dyfuzji wyznaczonego z równania (5) dla próbek węgla PR 197 i PR 204 o współczynnikach dyfuzji odpowiednio $3.63 \text{ cm}^2/\text{s}$ oraz $8.99 \text{ cm}^2/\text{s}$

W tabelicy 1 podano zestawienie obejmujące nr badanej próbki, wartości pojemności sorpcyjnej przy ciśnieniu barycznym ($a_{1\text{bar}}$), rzeczywistej wartości współczynnika dyfuzji (D_e), maksymalne wartości współczynnika dyfuzji wyznaczone w oparciu o równanie (5) D_e^M oraz błąd wyznaczenia współczynnika dyfuzji

$$\text{obliczony z równania: } u = 100 \left| \frac{D_e^M - D_e}{D_e} \right|.$$

Wyniki pokazują, że wartości współczynnika dyfuzji obliczone jako wartości maksymalne w czasie, na podstawie równania (5), obarczone były średnim błędem na poziomie 7.6%. Maksymalny błąd wyznaczenia współczynnika D_e wynosił poniżej 18%.

Tab. 1. Zestawienie wyników pomiarów sorpcyjnych oraz dopasowanie współczynników dyfuzji badanych próbek

Lp.	Nr próbki	$a_{1\text{bar}}$	$D_e \times 10^9$	$D_e^M \times 10^9$	u
		cm ³ /g	cm ² /s	cm ² /s	%
1	193	1.76	1.66	1.66	0.00
2	194	2.78	2.77	2.65	4.33
3	196	2.67	2.87	2.54	11.50
4	197	2.75	3.63	3.48	4.13
5	198	3.06	3.12	3.14	0.64
6	199	1.83	1.72	1.73	0.58
7	200	2.88	3.39	2.84	16.22
8	201	3.08	2.00	1.91	4.98
9	203	2.89	2.68	2.41	9.93
10	204	1.85	8.99	10.60	17.91
11	205	1.30	2.13	1.80	15.73
12	206	1.64	2.29	2.13	6.99
13	207	2.25	1.16	1.23	6.03
14	209	3.50	1.91	2.07	8.38
Średnio	—	2.45	2.88	2.88	7.61

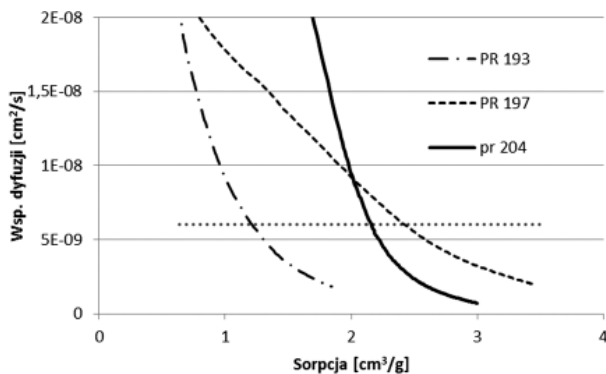
Wykonując badania sorpcyjne dla oceny stanu zagrożenia wyrzutami metanu i skał interesują nas wartości dwóch parametrów układu węgiel-metan jakimi są pojemność sorpcyjna przy ciśnieniu barycznym $a_{1\text{bar}}$ oraz efektywny współczynnik dyfuzji D_e . Jeśli w równaniu (4) $V(\infty)$ zastąpimy przez $a_{1\text{bar}}$, wówczas możemy zapisać:

$$D_e = \frac{1}{(a_{1\text{bar}})^2} A \frac{m(t)^2}{t} \quad (5)$$

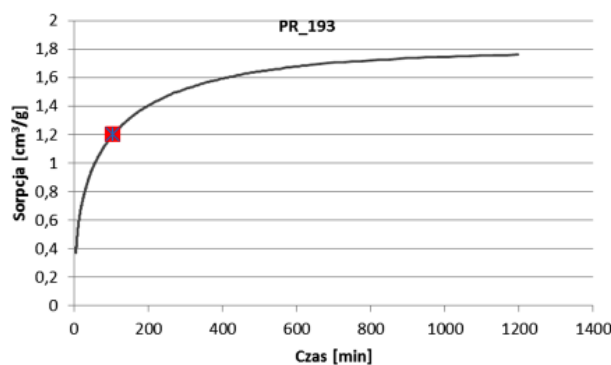
gdzie: $A = \frac{\Pi R^2}{36}$.

Znając i analizując na bieżąco przebieg zmian $\frac{m(t)}{t}$ określić możemy wartości odpowiednich par parametrów $a_{1\text{bar}}$ oraz D_e dla których równanie (5) jest spełnione. Wykresy zależności (5) dla wybranych wcześniej przykładowych przebiegów sorpcji metanu na węglu, pokazano na rys. 11. Wykresy te pozwalają na bieżąco śledzić relację pomiędzy mierzoną wartością sorpcji $m(t)$, a współczynnikiem dyfuzji. Na wykresie zaznaczono (linią przerywaną) wartość $D_e = 6 \times 10^{-9}$ cm²/s.

Z wykresu odczytać możemy minimalne wielkości sorpcji, dla których poszczególne próbki będą miały dyfuzyjność na zadanym poziomie. Wartości te, dla próbek PR 193, PR 197 i PR 204 wynoszą odpowiednio 1.20 cm³/g, 2.42 cm³/g oraz 2.15 cm³/g. Sorpcja taka zostaje osiągnięta po czasie 106 minut w przypadku próbki PR 193 oraz po czasie 194 min dla próbki PR 197. Przykładową kinetykę sorpcji dla próbki pokazano na rys. 12. W przypadku próbki PR 204, jej kinetyka sorpcji wskazuje, że osiągnięcie wartości efektywnego współczynnika dyfuzji poniżej 6×10^{-9} cm²/s jest możliwe przy pojemności sorpcyjnej powyżej 2.15 cm³/g. Pojemność sorpcji tej próbki okazała się jednak mniejsza i wynosiła 1.85 cm³/g, co oznacza, że współczynnik dyfuzji miał wartość wyższą od przyjętej wartości granicznej.



Rys. 11. Relacja pomiędzy wielkością sorpcji a współczynnikiem dyfuzji dla przykładowych próbek węgla



Rys. 12. Kinetyka sorpcji metanu na próbce PR 193

5. Wnioski

Opracowany program komputerowy umożliwiający obliczanie przebiegów akumulacji/uwalniania metanu dla różnych klas ziarnowych oraz różnych współczynników dyfuzji jest użytecznym narzędziem dla analizy przebiegów tego procesu wynikających z rozwiązania drugiego równania Ficka. Badania modelowe pokazały, że nie jest spełniona liniowa relacja pomiędzyapełnieniem sorpcyjnym a pierwiastkiem z czasu, co jest podstawą wyznaczania współczynnika dyfuzji z równania (4) przedstawianego w literaturze. Wartości współczynników dyfuzji wynikające z rozwiązania równania (5) maleją z czasem (zaawansowaniem procesu sorpcji). Podobny przebieg mają dane uzyskane podczas rzeczywistych pomiarów na urządzeniu grawimetrycznym. Wyznaczenie wartości współczynnika dyfuzji w oparciu o równanie (5) winno opierać się na poszukiwaniu maksymalnej jego wartości w czasie. Zastosowanie relacji pomiędzy wielkością sorpcji w czasie a wartością współczynnika dyfuzji (6) pozwala na szybkie szacowanie wartości D_e w trakcie trwania procesu.

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

Literatura

- Clarkson C.R., Bustin R.M., 1999: *The effect of pore structure and gas pressure upon the transport properties of coal: a laboratory and modeling study. 1. Isotherms and pore volume distributions*. Fuel 78, 1333-1344.
- Crank J., 1975: *Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press, London.
- Dziurzyński W., 2010: *Nowoczesne metody zwiększenia bezpieczeństwa załóg w aspekcie zagrożenia wyrzutami węgla i metanu w kopalniach eksploatujących węgiel kamienny*. Sprawozdanie z wykonania projektu badawczego rozwojowego, Nr R09 027 02.
- Harpalani S., Schraufnagel R.A., 1990: *Measurement of parameters impacting methane recovery from coal seams*. Int. J. Min. Geol. Eng., 8, 369-384.
- Harpalani S., Schraufnagel R.A., 1990a: *Shrinkage of coal matrix with release of gas and its impact on permeability of coal*. Fuel, 69, 551-556.
- Kawęcka J., 1988: *Kinetyka sorpcji i dyfuzji*. [w:] Sorpcja gazów i par a własności polskich węgli kamiennych jako układów dyspersyjnych, cz. I, Kraków, ZN AGH, Chemia, z. 8, 115-141.
- King G.R., Ertekin T.M., 1989: *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.
- Lamberson M.N., Bustin R.M.: *Coalbed methane characteristics of gates formation coals, Northeastern British Columbia: effect of maceral composition*. AAPG Bull. 77 (12), 1993, 2062-2076.
- Timofiejew D.P., 1967: *Adsorptionskinetik*, Lipsk VEB.
- Pillalamarry M., Harpalani S., Liu S., 2011: *Gas diffusion behavior of coal and its impact on production from coalbed methane reservoirs*. International Journal of Coal Geology, Vol. 86, Iss. 4, p. 342-348.

- Skoczylas N., Wierzbicki M., 2010: *Wybrane sposoby określania efektywnego współczynnika dyfuzji na podstawie przebiegów kinetyki nasycania/uwalniania gazu z próbki węglowej*. Prace Instytutu Mechaniki Górotworu PAN, Tom. 12, Nr 1-4, s. 43-50.
- Wierzbicki M., 2011: *Zastosowanie uniporowego modelu dyfuzji do określenia objętości gazu desorbowanego podczas pobierania prób węgla dla oceny metanonośności*. Przegląd Górniczy, 12, 36-41.

Method of determining the value of the effective diffusion coefficient in part-time measurement of sorption

Summary

The paper presents a model and laboratory test results of the coal-gas. The study included determination of kinetic sorption properties of methane on carbon (effective diffusion coefficient) and sorption capacity of selected coals (including sorption isotherms) using a numerical model resulting from the termination of the second Fick equation and the results obtained in the gravimetric device IGA-01 (Intelligent Gravimetric Analyzer). The results allow to estimate the value of the effective diffusion coefficient based on the initial course of sorption.

Keywords: sorption, diffusion, coal, methane