

Zmienność temperaturowa współczynników równania Langmuir'a na przykładzie pokładów partii E Ruchu Zofiówka

BARBARA DUTKA

*Instytut Mechaniki Górotworu PAN; ul. Reymonta 27, 30-059 Kraków
dutka@img-pan.krakow.pl*

Streszczenie

W Instytucie Mechaniki Górotworu PAN wykonano badania sorpcji metanu na próbkach węgla pochodzących z sześciu pokładów partii E kopalni „Borynia-Zofiówka-Jastrzębie” Ruch Zofiówka. Badania obejmowały wykonanie izoterm sorpcji metanu metodą grawimetryczną, w czterech temperaturach (25, 35, 45 oraz 55°C). Wyznaczono parametry izoterm sorpcji Langmuir'a oraz wykreślono zależności funkcyjne pomiędzy maksymalną pojemnością sorpcyjną a_m (oraz ciśnieniem sorpcji połowkowej Langmuir'a p_L) a temperaturą. Przeprowadzono analizę zmienności temperaturowej parametrów izoterm Langmuir'a. Wartość maksymalnej pojemności sorpcyjnej badanych węgla w 25°C zmieniała się od 14.97 cm³CH₄/g_{csw} do 18.42 cm³CH₄/g_{csw}. Pomiedzy maksymalną pojemnością sorpcyjną a temperaturą zaobserwowano liniową zależność malejącą o podobnym nachyleniu dla wszystkich badanych węgla. Redukcja maksymalnej pojemności sorpcyjnej węgla, wynikająca ze wzrostu temperatury układu węgiel-metan o 1°C, wynosiła od 0.07 cm³CH₄/g_{csw} dla pokładu 502/1 do 0.09 cm³CH₄/g_{csw} dla pokładu 410. W zakresie przebadanych temperatur (25-55°C), wartość a_m dla węgla pobranych z różnych pokładów malała od 13% do 18%. W przypadku badanych węgla, ciśnienie Langmuir'a w temperaturze 25°C zmieniało się od 0.45 MPa do 0.55 MPa w zależności od próbki. Wzrost temperatury układu węgiel-metan o 1°C powodował zwiększenie ciśnienia odpowiadającego połowicznemu zapełnieniu powierzchni sorbentu węglowego o 1.8-5.0% w zależności od badanego węgla. Przeprowadzone badania pokazały, że zmienność temperaturowa parametrów równania Langmuir'a wykazuje jakościowe podobieństwo w przypadku węgla z różnych pokładów partii E, jednakże nie może zostać uogólniona na inne pokłady.

Słowa kluczowe: układ węgiel-metan, temperatura, równanie Langmuir'a, maksymalna pojemność sorpcyjna, ciśnienie Langmuir'a

1. Wstęp

Badania sorpcji metanu na węglu kamiennym od lat znajdują szerokie zainteresowanie wśród badaczy zajmujących się problemami współczesnego górnictwa węglowego [Charriere et al., 2010]. Skupiają się one na interpretacji danych pomiarowych, przedstawianych w postaci izoterm sorpcji, które określają zależność pomiędzy ilością zasorbowanego gazu i ciśnieniem w określonej temperaturze. Podział izoterm sorpcyjnych wg typów wprowadził w 1938 roku Brunauer [Brunauer, 1943], a następnie w 1982 IUPAC [Sing, 1985]. Zgodnie z obydwoma klasyfikacjami typ I izotermę charakteryzuje sorpcję gazów na mikroporowatych ciałach stałych. Istotne cechy izoterm typu I dotyczą następujących własności:

- ze wzrostem ciśnienia ilość zasorbowanego gazu wzrasta według zależności hiperbolicznej,
- w zakresie wyższych ciśnień ilość zasorbowanego gazu zmierza do wartości asymptotycznej,
- w wyższych temperaturach ilość zasorbowanego gazu maleje,
- w zakresie niższych ciśnień, znaczne ilości gazu mogą ulegać sorpcji lub desorpcji już przy niewielkiej zmianie ciśnienia.

Powszechnie znaną izotermą sorpcji typu I jest izoterma Langmuir'a [Langmuir, 1918]. Pomimo, iż pewne założenia modelu, wystosowane przez autora izoterm, nie mogą zostać spełnione w przypadku węgla (niezależność maksymalnej pojemności sorpcyjnej od temperatury, założenie o energetycznie jednorodnej

powierzchni [Hao et al., 2014]) to jednak izoterma Langmuir'a jest niezwykle przydatna w badaniach układu węgiel-metan. Ze względu na prostotę i dużą zgodność z większością danych eksperymentalnych jest stosowana niemalże w przypadku wszystkich typów węgla. Równanie izotermy Langmuir'a może zostać zapisane w następującej postaci [Laxminarayana i Crodale, 1999]:

$$a(p, T) = a_m \frac{p}{P_L + p} \quad (1)$$

gdzie:

- a – objętość zasorbowanego metanu przy ciśnieniu p (STP), $\text{cm}^3/\text{g}_{\text{CSW}}$,
- a_m – maksymalna pojemność sorpcyjna przy $p \rightarrow \infty$ (STP), $\text{cm}^3/\text{g}_{\text{CSW}}$,
- p_L – ciśnienie sorpcji połówkowej Langmuir'a, MPa
- p – ciśnienie równowagowe metanu, MPa.

Dodatkową zaletą modelu jest użyteczność stałych równania izotermy Langmuir'a, które niosą przejrzyste informacje na temat procesu sorpcji. Wartość współczynników równania Langmuir'a ustala się indywidualnie dla poszczególnych temperatur.

Zgodnie z pracami m.in. [Wierzbicki i Dutka 2010; Wierzbicki, 2013] wiadomo, że temperatura ogranicza zdolności sorpcyjne węgla. Może też wpływać na stałe równania Langmuir'a [Laxminarayana, 1999; Hildenbrand et al., 2006].

Celem prezentowanej pracy jest określenie zmienności parametrów równania Langmuir'a ze zmianą temperatury dla sześciu pokładów zalegających w obrębie jednej partii.

2. Materiał badawczy

Badania przeprowadzono na próbkach węgla, pochodzących z sześciu pokładów kopalni „Borynia-Zofiówka-Jastrzębie” Ruch Zofiówka, należącej do Jastrzębskiej Spółki Węglowej S.A. Ruch Zofiówka jest jedną z najbardziej metanowych kopalń w Polsce, w której występuje również zagrożenie zjawiskami gazo-geodynamicznymi.

Analizę techniczną badanych węgla oraz badania sorpcyjne wykonano w Instytucie Mechaniki Górniczej PAN w Krakowie. Próby węgla, pobrane z różnych pokładów partii E, poddano obróbce mechanicznej mającej na celu uzyskanie odpowiednio rozdrobnionego materiału. Do badań sorpcyjnych przygotowano klasę ziarnową od 0.125 do 0.160 mm (0.5 g), natomiast do analizy technicznej użyto materiału o klasie poniżej 0.2 mm (1.0 g). Charakterystykę badanych węgla zawiera tabela 1.

Tab. 1. Charakterystyka węgla pobranych z pokładów należących do partii E Ruchu „Zofiówka”

Próbka/pokład	V^{daf} [%]	A^a [%]	W^a [%]
410	20,78	7,54	1,28
412	19,42	11,77	1,39
413/2	18,35	3,49	1,31
416/3	19,17	9,57	1,00
418/1-2	16,54	8,02	1,32
502/1	13,82	6,48	1,15

V^{daf} – zawartość części lotnych w czystej substancji węglowej, A^a – zawartość popiołu; W^a – zawartość wilgoci w próbce analitycznej

3. Badania sorpcyjne

Badania sorpcyjne dotyczyły wykonania serii izoterm sorpcji metanu w temperaturach od 25°C do 55°C z interwałem 10°C, na trzech poziomach ciśnienia równowagowego (0.1, 0.3 i 1.0 MPa). Do badań przeznaczono ziarnowe próbki węgla pozbawione wilgoci (suszenie w 80°C).

Pomiary przeprowadzono metodą grawimetryczną [Benham i Ross, 1989], przy zastosowaniu, będącego na wyposażeniu Pracowni Mikromerytyki IMG PAN, analizatora sorpcji IGA-001 (*Intelligent Gravimetric Analyser*) firmy Hiden Isochema. Urządzenie to znajduje szerokie zastosowanie w badaniach właściwości sorpcyjno-dyfuzyjnych węgla kamiennych.

Zasada grawimetrycznego pomiaru sorpcji za pomocą analizatora IGA-001 polega na bezpośrednim pomiarze zmian masy próbki w funkcji czasu, do chwili osiągnięcia przez układ stanu równowagi sorpcyjnej. Zaletą urządzenia jest wysoka precyzja pomiaru ilości zasorbowanego gazu, jak również pełna automatyzacja procesu pomiarowego. Rozdzielczość mikrowagi, do której podwieszana jest szalka z próbką, wynosi $0.2 \mu\text{g}$, przy typowej masie próbki wynoszącej $500(\pm 10)$ mg. Pomiarzy są realizowane w warunkach izobarycznych i izotermicznych.



Rys. 1. Grawimetryczny analizator sorpcji IGA-001

Kolejne etapy przygotowania pomiaru obejmowały: umieszczenie próbki węgla w koszyczku zawieszonym na szalce wagi sorpcyjnej, ważenie próbki, nastawę sekwencji odgazowania (czas, temperatura) oraz wprowadzenie do oprogramowania sterującego ustawień izotermi (wartości ciśnień równowagowych, temperatura procesu, czas pomiaru).

Każdą z izoterm metanu wykonywano według następującej, automatycznie realizowanej procedury:

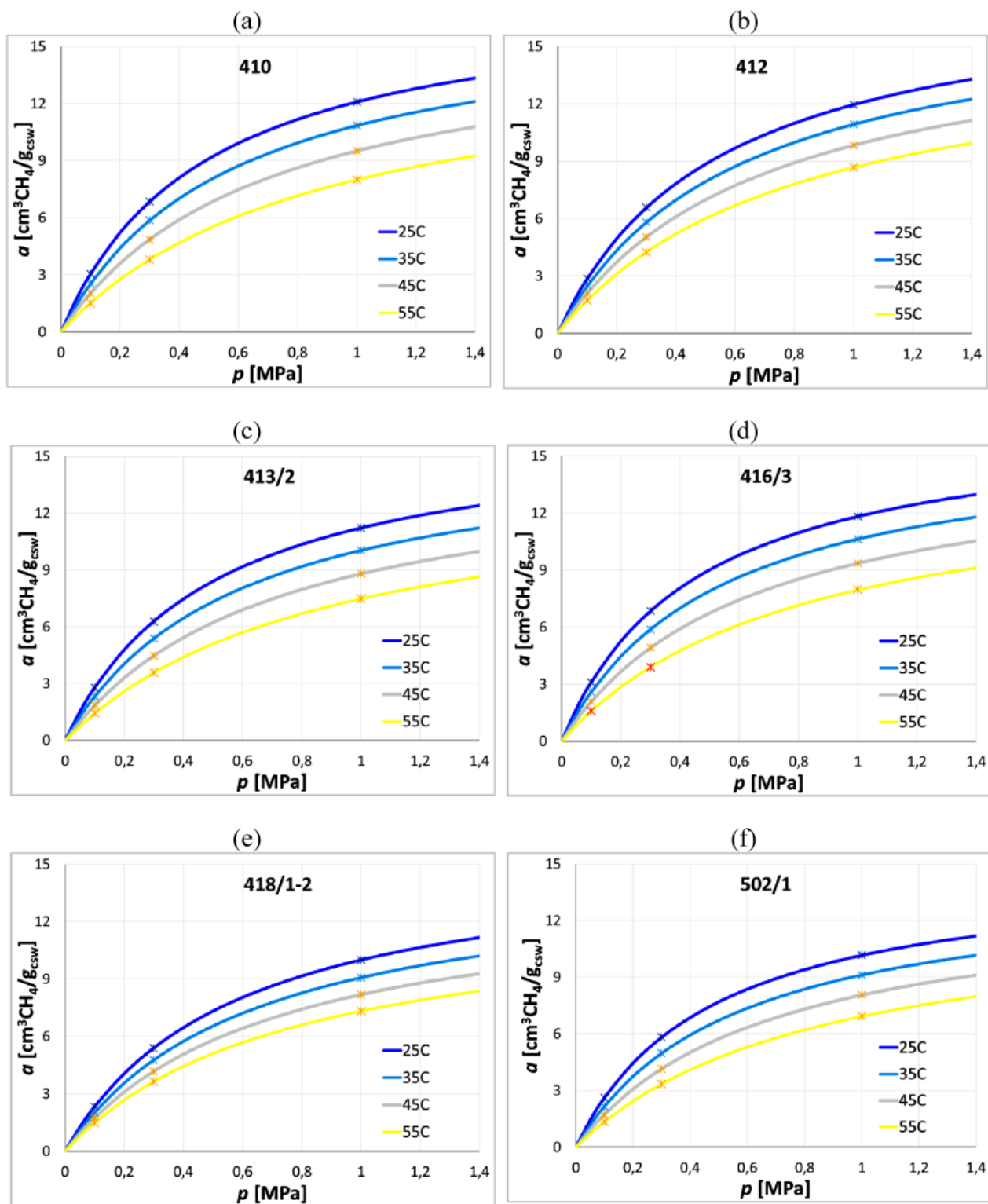
- odgazowanie węgla w temperaturze 80°C ($t_{sr} = 12$ h, 10^{-10} MPa),
- nastawa i ustalenie temperatury sorpcji T ,
- nasycanie CH_4 do stanu równowagi sorpcyjnej (T , 0.1 MPa, $t_{sr} = 12$ h),
- nasycanie CH_4 do stanu równowagi sorpcyjnej (T , 0.3 MPa, $t_{sr} = 12$ h),
- nasycanie CH_4 do stanu równowagi sorpcyjnej (T , 1.0 MPa, $t_{sr} = 12$ h),
- odgazowanie do ciśnienia atmosferycznego.

W toku pomiaru uzyskano tablicę wyników niezbędnych do określenia wartości pojemności sorpcyjnej węgla dla poszczególnych temperatur i ciśnień. Wyniki przeliczono na warunki standardowe (STP) i czystą substancją węglową.

4. Analiza wyników

4.1. Izotermi sorpcji metanu w różnych temperaturach

Na rysunkach 2a-f przedstawiono izotermi sorpcji metanu wykonane, dla każdego z badanych węgli, w czterech temperaturach (25°C , 35°C , 45°C i 55°C). Krzywe izotermiczne powstały przez aproksymację, metodą najmniejszych kwadratów, modelu sorpcji Langmuir'a (1) do doświadczalnie uzyskanych wartości pojemności sorpcyjnej. Jak widać z przedstawionych izoterm, pojemność sorpcyjna węgla maleje ze wzrostem temperatury.



Rys. 2. Izoterm sorpcji metanu wyznaczone dla badanych węgla w różnych temperaturach (aproksymacja punktów sorpcyjnych modelem Langmuir'a)

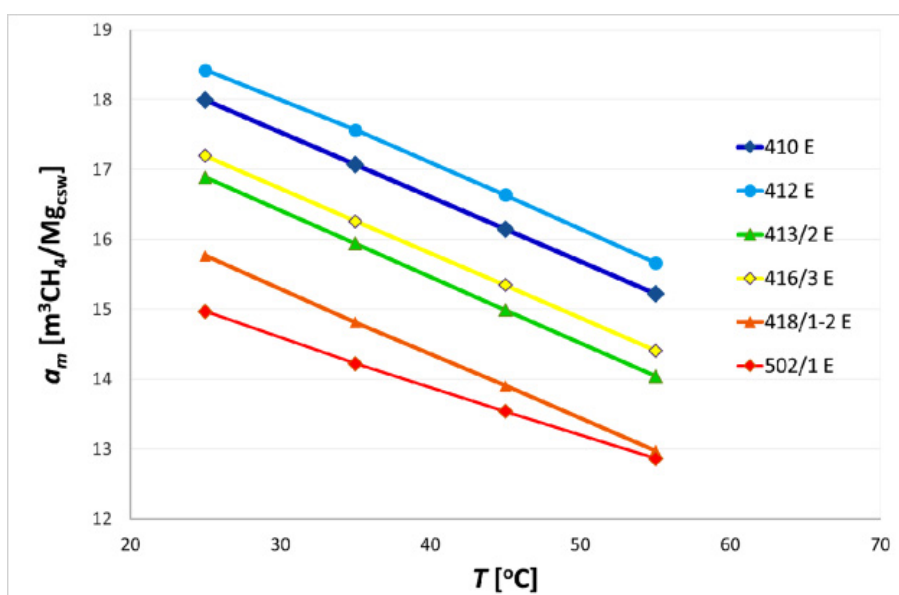
4.2. Zmiany parametrów izoterm Langmuir'a w funkcji temperatury

Aproksymacja danych sorpcyjnych równaniem Langmuir'a (1) pozwala na wyznaczenie parametrów a_m i p_L izoterm sorpcji metanu we wszystkich analizowanych temperaturach. Wartości tych parametrów zestawiono w Tab. 2. W oparciu o podane zestawienie dokonano analizy zmienności temperaturowej parametrów izoterm Langmuir'a w obrębie kolejnych pokładów kopalni „Zofiówka”. Wykreślono zależności funkcyjne pomiędzy odpowiednią stałą, a_m (Rys. 3) lub p_L (Rys. 4), a temperaturą.

Tab. 2. Parametry a_m i P_L izoterm sorpcji Langmuir'a wyznaczone w różnych temperaturach

Próbka	T [°C]	a_m [cm ³ CH ₄ /g _{csw}]	p_L [MPa]
410	25	17,998	0,488
	35	17,072	0,573
	45	16,144	0,697
	55	15,218	0,899
412	25	18,422	0,541
	35	17,566	0,606
	45	16,637	0,693
	55	15,663	0,805
413/2	25	16,885	0,505
	35	15,938	0,588
	45	14,991	0,702
	55	14,044	0,873
416/3	25	17,194	0,454
	35	16,258	0,529
	45	15,346	0,637
	55	14,409	0,808
418/1-2	25	15,767	0,577
	35	14,812	0,633
	45	13,907	0,700
	55	12,978	0,769
502/1	25	14,967	0,471
	35	14,220	0,558
	45	13,538	0,680
	55	12,865	0,853

Stała a_m określa maksymalną pojemnością sorpcyjną węgla w danej temperaturze, wyznaczoną przez wartość asymptotyczną, do której zmierza izoterma sorpcji w warunkach maksymalnego ciśnienia panującego w układzie. Wartość maksymalnej pojemności sorpcyjnej badanych węgla w temperaturze 25°C zmieniała się od 18.42 cm³CH₄/g_{csw} dla węgla z pokładu 412 do 14.97 cm³CH₄/g_{csw} dla węgla z pokładu 502/1 (Tab. 2).

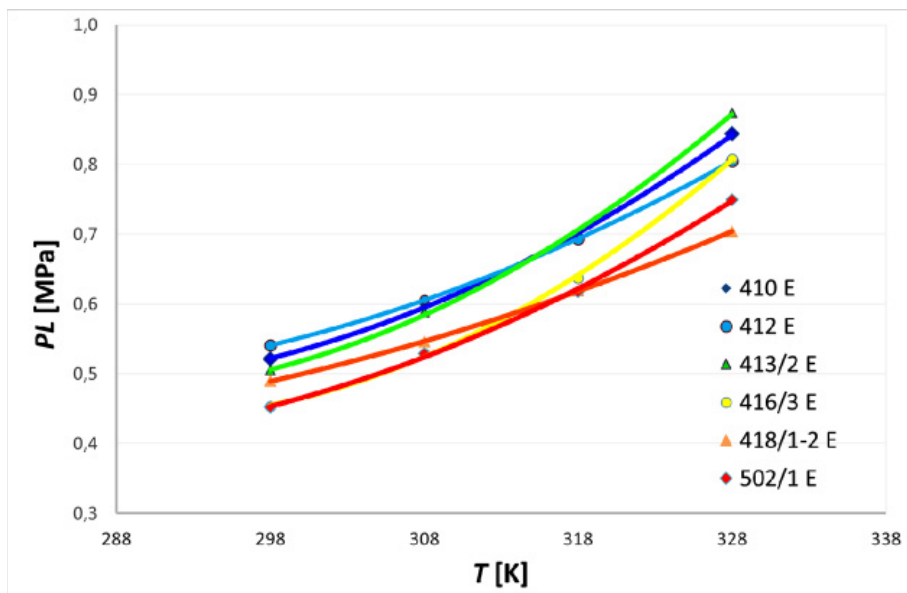
Rys. 3. Maksymalna pojemność sorpcyjna a_m badanych węgla w funkcji temperatury

Pomiędzy maksymalną pojemnością sorpcyjną i temperaturą zaobserwować można ujemną zależność liniową ($R^2 > 0.998$) (Rys. 3), o zbliżonej wartości współczynników kierunkowych. Jedynie w przypadku węgla z pokładu 502/1 nachylenie relacji $a_m(T)$ jest mniejsze. Wzrost temperatury układu węgiel-metan

o 1°C skutkuje zmniejszeniem maksymalnej pojemności sorpcyjnej węgla od 0.07 cm³CH₄/g_{csw} dla pokładu 502/1 do 0.09 cm³CH₄/g_{csw} dla pokładu 410. Węglom charakteryzującym się większą zdolnością sorbowania metanu towarzyszą mniejsze względne zmiany maksymalnej pojemności sorpcyjnej, wynikające ze wzrostu temperatury z 25°C do 55°C. Średni wzrost zdolności sorpcyjnej węgla o $a_m = 1 \text{ cm}^3\text{CH}_4/\text{g}_{\text{csw}}$, powoduje zmniejszenie wpływu temperatury na maksymalną pojemność sorpcyjną o około 1%. W zakresie przebadanych temperatur (25-55°C), wartość a_m dla węgla pobranych z różnych pokładów maleje od 13% do 18%. Podobne jakościowo wyniki, wskazujące na liniową zależność pomiędzy maksymalną pojemnością sorpcyjną a temperaturą, w odniesieniu do szerokiego zakresu temperatur znajdziemy w pracach [Wierzbicki i Dutka, 2008; Wierzbicki, 2013; Charriere et al., 2010].

Wartość parametru p_L równania Langmuir'a (1) odpowiada wartości ciśnienia sorpcji, jaką przyjmuje układ węgiel-metan w danej temperaturze, gdy pojemność sorpcyjna węgla wynosi połowę wartości maksymalnej a_m . Przebieg zmian ciśnienia Langmuir'a w funkcji temperatury dla badanych pokładów pokazano na Rys. 4.

W przypadku badanych węgla, ciśnienie Langmuir'a w temperaturze 25°C zmienia się od 0.45 MPa do 0.55 MPa w zależności od pokładu (Rys. 4). Wzrost temperatury układu węgiel-metan powoduje zwiększenie ciśnienia odpowiadającego połowicznemu zapełnieniu powierzchni sorbentu węglowego. Zależność pomiędzy wartością parametru p_L i temperaturą w zakresie 25-55°C najlepiej opisuje funkcja wykładnicza rosnąca ($R^2 > 0.997$). Wartość ciśnienia Langmuir'a, ulega zwiększeniu od 1.8% do 5.0% na 1°C, w zależności od badanego węgla.



Rys. 4. Zmienność ciśnienia Langmuir'a z temperaturą dla różnych pokładów partii E

Na podstawie wyznaczonych zależności pomiędzy parametrami równania Langmuir'a, a temperaturą (Rys. 3 i 4) możliwe jest wyznaczenie izoterm sorpcji metanu dla dowolnej temperatury z zakresu temperatur 25-55°C. Dodatkowo, możliwe jest porównanie pojemności sorpcyjnej węgla (lub izoterm sorpcji) wyznaczonych w temperaturze laboratoryjnej z wartościami jakie występują w temperaturze złożowej.

5. Podsumowanie

Analiza przeprowadzona w niniejszej pracy pokazała, że istnieje związek pomiędzy temperaturą a wartościami parametrów równania Langmuir'a – maksymalną pojemnością sorpcyjną oraz ciśnieniem Langmuir'a. Węgłe pobrane z sześciu pokładów partii E Ruchu Zofiówka wykazują różne zdolności akumulacyjne względem metanu, jednakże zależności temperaturowe maksymalnej pojemności sorpcyjnej charakteryzują się jakościowym podobieństwem. Podobne obserwacje dotyczą zmienności temperaturowej ciśnienia Langmuir'a. Obserwacje uzyskane z przeprowadzonych badań zmierzają do wykonania bilansu metanowego pokładu z uwzględnieniem temperatury złożowej, metanonośności, ciśnienia metanu oraz

udziału gazu wolnego i zasorbowanego. Bilans taki pozwoli na określenie wpływu zmian temperatury górotworu, wynikającej ze wzrostu głębokości zalegania pokładu na zmianę stanu zagrożenia wyrzutowego oraz metanowego wwyrobiskach.

Praca została wykonana w roku 2015 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, p. 163-166.
- Brunauer S., 1943: *The Adsorption of Gases and Vapors*. Princeton University Press, Princeton, New York.
- Charriere D., Pokryszka Z., Behra P., 2010: *Effect of pressure and temperature on diffusion of CO₂ and CH₄ into coal from the Lorraine basin (France)*. International Journal of Coal Geology, Vol. 81, Iss. 4, p. 373-380.
- Hao S., Chu W., Jiang Q., Yu X., 2014: *Methane adsorption characteristics on coal surface above critical temperature through Dubinin-Astakhov model and Langmuir model*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 444, 104-113, vol. 76, No. 9, p. 813-819.
- Hildenbrand B.M. Krooss A. Busch R. Gaschnitz, 2006: *Evolution of methane sorption capacity of coal seams as a function of burial history – a case study from the Campine Basin, NE Belgium*. International Journal of Coal Geology, Vol. 66, Iss. 3 p. 179-203.
- Langmuir I., 1918: *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and Platinum*. Journal of the American Chemical Society, 40, p. 1361-1403.
- Laxminarayana C., Crosdale P., 1999: *Role of coal type and rank on methane sorption characteristics of Bowen Basin, Australia coals*. International Journal of Coal Geology, Vol. 40, p. 309-325.
- Sing K., 1985: *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*. (IUPAC Recommendations 1984), Vol. 57, Iss. 4, p. 603-619.
- Wierzbicki M., 2013: *The effect of temperature on the sorption properties of coal from Upper Silesian coal basin, Poland*. Arch. Min. Sci., Vol. 58, No 4, p. 1163-1176.
- Wierzbicki M., Dutka B., 2008: *Zmiany własności sorpcyjnych węgla zdeformowanego strukturalnie wywołane zmianami temperatury układu węgiel-gaz*. Prace Naukowe GIG. Górnictwo i Środowisko – wydanie specjalne, s. 307-316.
- Wierzbicki M., Dutka B., 2010: *The influence of temperature changes of the structurally deformed coal-methane system on the total methane content*. Arch. Min. Sci., Vol. 55, No. 3, p. 547-560.

Temperature variability of the Langmuir equation coefficients upon the coals from E Part of Zofiówka Coal Mine

Abstract

In the Coal-Methane System Laboratory of the Strata Mechanics Research Institute sorption studies were performed on coal samples of from six coal seams from E Part of Zofiówka Coal Mine. The study included measurements of methane sorption isotherm at four temperatures (25, 35, 45 and 55°C). Determined The parameters of Langmuir sorption isotherms were determinad. Functional relations between the maximum sorption capacity a_m (and Langmuir half sorption pressure P_L) were plotted against temperature. Temperature variability of the Langmuir equation coefficients were conducted. The maximum sorption capacity of coals at 25°C varied from 14.97 cm³CH₄/g^{daf} to 18.42 cm³CH₄/g^{daf}. Between the maximum sorption capacity and temperature we observed a decreasing linear relationship with a similar slope for all the studied coals. Reduction of the maximum sorption capacity of coal, as a result of increase in temperature of the coal-methane system by 1°C, is from 0.07 cm³CH₄/g^{daf} for 502/1 coal seam to 0.09 cm³CH₄/g^{daf} for 410 coal seam. In the temperature range investigated (25-55°C), the a_m value for coals collected from different coal seams decreases from 13% to 18%. Langmuir pressure at 25°C varied from 0.45 MPa to 0.55 MPa depending on the sample. The temperature increase of the coal-methane system by 1°C resulted in Langmuir pressure increase of 1.8-5.0%. Research has shown that temperature variability of Langmuir equation parameters is of the qualitative similarity in the case of coals from different seams from E Part (Zofiówka Coal Mine), however, it can not be generalized to other seams.

Keywords: coal-methane system, temperature, Langmuir equation, maximum sorption capacity, Langmuir pressure