

Masowy przepływomierz kapilarny do badań kinetyki uwalniania zasorbowanego gazu

MATEUSZ KUDASIK, JULIUSZ TOPOLNICKI

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

Streszczenie

Zbudowany masowy przepływomierz kapilarny służy do pomiarów kinetyki uwalniania zasorbowanego w próbce węglowej gazu. Badana próbka umieszczona w szczelnym pojemniku jest na wstępie nasycana gazem do stanu równowagi sorpcyjnej. Następnie, po usunięciu nadmiaru gazu z pojemnika, obserwowany jest wypływ uwalnianego gazu do atmosfery. Masowy wydatek gazu wyrażony w mol/s, wyznaczany jest na podstawie rejestracji spadku ciśnienia na kapilarze przez którą uwalniany gaz opuszcza pojemnik z próbką. Przepływomierz posiada cztery zakresy pomiarowe: 0-150 $\mu\text{mol/s}$, 0-45 $\mu\text{mol/s}$, 0-18 $\mu\text{mol/s}$ i 0-4 $\mu\text{mol/s}$, które mogą być zmieniane w trakcie obserwacji wielogodzinnego procesu desorpcji gazu z próbki, zwiększając w ten sposób zakres dynamiki obserwacji procesu uwalniania. Przedstawiono szczegółowy opis budowy i działania przepływomierza, a także przykładowe, zarejestrowane za jego pomocą przebiegi kinetyki uwalniania zasorbowanego w próbce gazu.

Słowa kluczowe: przepływomierz, kapilara, masowy wydatek gazu, kinetyka desorpcji

1. Wstęp

Właściwości sorpcyjne węgla kamiennych, w aspekcie ich kinetyk, są niezwykle istotne w ocenie szeroko pojętych właściwości gazowych, w szczególności wyrzutowych. Urządzenie, którego propozycja przedstawiona jest w artykule pozwala na długoczasową obserwację kinetyki uwalniania gazu z uprzednio nasyconej próbki sorbentu. Autorzy wykorzystują nowatorskie w tej dziedzinie rozwiązanie polegające na pomiarze kinetyki procesów uwalniania z próbki gazu, przy użyciu wielozakresowego masowego przepływomierza kapilarnego.

Węgiel kamienny jest sorbentem o złożonej strukturze porowej. Mechanizmy transportu gazów do/od miejsca ich lokowania na powierzchni wewnętrznej rozpatrywane są jako:

- filtracja – napędzana gradientem ciśnienia (obszar makroporów i szczelin),
- dyfuzja – napędzana gradientem stężeń (mikropory).

Ponieważ badania za pomocą zbudowanego urządzenia w większości przypadków prowadzone będą na próbkach ziarnistych, o małej granulacji, podstawowym obserwowanym zjawiskiem będzie dyfuzja [1], charakteryzowana tzw. efektywnym współczynnikiem dyfuzji analizowanego procesu. Wartość tego współczynnika, będąca również miarą oceny właściwości strukturalnych węgla, pozwala na powiązanie go z występowaniem struktur niebezpiecznych towarzyszących wyrzutom węgla i gazów.

Badania kinetyki akumulacji/uwalniania gazu z próbek sorbentu prowadzone się zwykle za pomocą komercyjnie dostępnych urządzeń grawimetrycznych. Urządzenia te działają na zasadzie pomiaru zmian masy wiążanego sorpcyjnie gazu w czasie. Są to urządzenia stacjonarne, o bardzo skomplikowanej budowie, a ponadto są niezwykle kosztowne.

Celem pracy jest zbudowanie aparatury umożliwiającej wyznaczenie przebiegu procesów uwalniania gazu z próbek węglowych, a także określenie niektórych właściwości węgla kamiennych, takich jak:

- pojemność sorpcyjna węgla,

- kinetyka uwalniania gazu niezbędna do oceny właściwości gazowych węgli, w szczególności wyrzutowych,
- efektywny współczynnik dyfuzji.

Ponadto zbudowana aparatura ułatwi poszukiwania węgli o nietypowych właściwościach gazowych, w szczególności węgli o strukturach odmienionych.

Zaproponowane rozwiązanie opiera się o pomiar wydatku gazu uwalnianego z brykietu za pomocą przepływomierza kapilarnego.

2. Przepływ gazu przez kapilarę

Badanie kinetyki uwalniania gazu z próbki węglowej za pomocą zbudowanego przepływomierza opiera się o pomiar strumienia masy gazu przepływającego z pojemnika z próbką do atmosfery poprzez kapilarę pomiarową. Strumień masy gazu wyznaczany jest na podstawie rejestracji zmian ciśnienia różnicowego ΔP na wlocie i wylocie kapilary pomiarowej w trakcie trwania procesu desorpcji próbki (rys. 1).



Rys. 1. Ideowy schemat działania przepływomierza

Ciśnienie gazu wpływającego do przepływomierza przewyższa o ΔP ciśnienie atmosferyczne P_a , przy czym przyjmuje się, że $\Delta P \ll P_a$. Elementem pomiarowym w zbudowanym przepływomierzu jest cienka kapilara ze stali kwasoodpornej. Zakładamy, że spadek ciśnienia na kapilarze pomiarowej zależy liniowo od wydatku przepływu oraz, że współczynnik proporcjonalności zależy od wymiarów kapilary, rodzaju gazu, jego lepkości i temperatury [2]. Zależności te ujęte są we wzorze Poiseuille'a [3]:

$$q \left[\frac{m^3}{s} \right] = \frac{\pi r^4}{8\eta} \frac{\Delta P}{L} \quad (1)$$

gdzie:

- r – promień kapilary,
- L – długość kapilary,
- ΔP – różnica ciśnienia na obu końcach kapilary,
- $\eta(T)$ – lepkość dynamiczna gazu (zależna od temperatury).

Chcąc wyznaczyć masowy wydatek gazu wyrażony w mol/s stosujemy wzór Clapeyron'a [4]:

$$Q \left[\frac{mol}{s} \right] = - \frac{P(x) \pi r^4}{8RT\eta} \frac{dP}{dx} = - \frac{\pi r^4}{16RT\eta} \frac{dP^2(x)}{dx} \quad (2)$$

gdzie:

- $P(x)$ – ciśnienie gazu przepływającego przez kapilarę,
- R – uniwersalna stała gazowa,
- T – temperatura kapilary oraz przepływającego przez nią gazu.

Jeśli proces przepływu gazu przez kapilarę pomiarową jest stacjonarny to wydatek molowy w każdym przekroju kapilary jest stały $\frac{dQ}{dx} = 0$. Oznacza to, że P^2 jest liniową funkcją położenia, co pozwala pochodną $\frac{dP^2(x)}{dx}$ zastąpić ilorazem różnicowym:

$$\frac{dP^2(x)}{dx} = \frac{P^2(x_0) - P^2(x_1)}{x_1 - x_0} = \frac{(P_a - \Delta P)^2 - P_a^2}{L} = \frac{\Delta P(2P_a + \Delta P)}{L} \quad (3)$$

Uwzględniając warunek (3) otrzymujemy wzór określający charakterystykę kapilary:

$$Q\left[\frac{\text{mol}}{\text{s}}\right] = \frac{k}{RT} \Delta P \left(P_a + \frac{\Delta P}{2}\right) \quad (4)$$

gdzie:

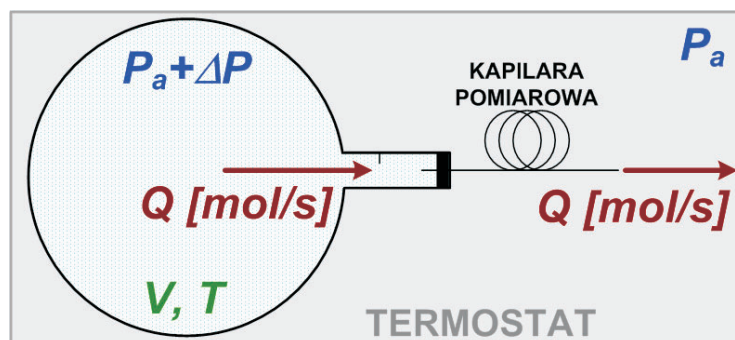
$$k = \frac{\pi r^4}{8\eta L} - \text{współczynnik kalibracyjny kapilary.}$$

Współczynnik kalibracyjny k zależny jest od gabarytów kapilary (promienia i długości), rodzaju gazu (współczynnika lepkości gazu) oraz od temperatury. Jego wartość wyznaczana jest na drodze kalibracji, która przeprowadzona musi być dla każdego egzemplarza odcinka kapilary oraz dla każdego rodzaju gazu. Ponieważ $\Delta P/2 \ll P_a$, można zastosować liniowe przybliżenie wzoru (4), opisującego charakterystykę kapilary:

$$Q\left[\frac{\text{mol}}{\text{s}}\right] = \frac{k}{RT} \Delta P P_a \quad (5)$$

3. Kalibracja kapilar przepływomierza

W artykule [5] opisana została kalibracja przepływomierza metodą stacjonarną. Pomimo, że metoda ta daje bezpośrednie wyniki, jest ona bardzo pracochłonna, a ponadto wymaga skomplikowanego układu, z dużą ilością połączeń pneumatycznych. Zdecydowano się zatem na kalibrację kapilar przepływomierza metodą dynamiczną, która oparta jest o pomiar zmian różnicy ciśnienia ΔP na obu jej końcach, które towarzyszą rozładowaniu kolby miarowej poprzez cechowaną kapilare (rys. 2).



Rys. 2. Sposób kalibracji kapilary metodą dynamiczną

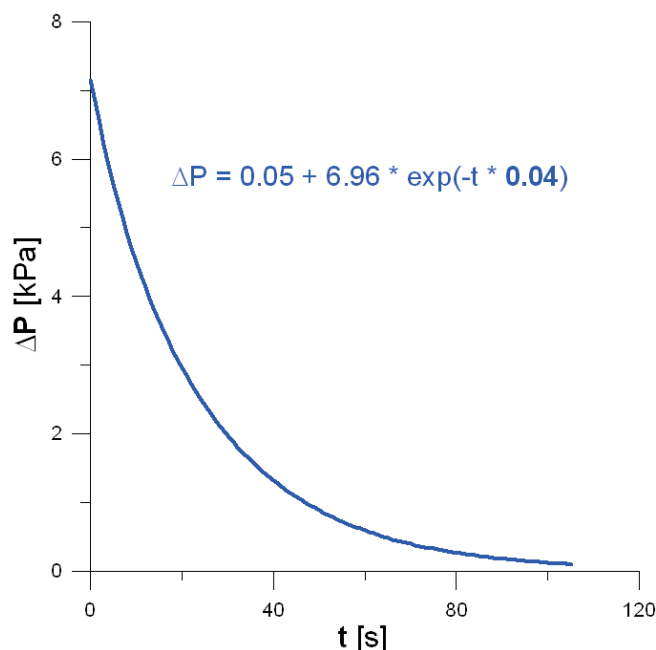
Gaz wypływa z kolby miarowej o objętości V i ciśnieniu $P_a + \Delta P$ przez kapilare do atmosfery gdzie panuje ciśnienie P_a . Wypływ ten opisać można równaniem nawiązującym do równania Clapeyron'a:

$$NRT = \Delta PV \rightarrow \frac{dN}{dt} = \frac{d\Delta P}{dt} \frac{V}{RT} \quad (6)$$

Zestawiając równania (5) i (6) otrzymujemy:

$$\frac{k}{RT} P_a \Delta P = \frac{d\Delta P}{dt} \frac{V}{RT} \quad \frac{d\Delta P}{dt} - \Delta P \frac{k P_a}{V} = 0 \rightarrow \Delta P(t) = B * \exp\left(-\frac{k P_a}{V} t\right) \quad (7)$$

Wartość ilorazu $\frac{k P_a}{V}$ ze wzoru (7) wyznaczamy na podstawie zapisu zmian ΔP w trakcie wypływu gazu z kolby miarowej o objętości V (rys. 3). Znając stałą czasową takiego przebiegu można wyznaczyć współczynnik kalibracyjny k dla odcinka cechowanej kapilary i wybranego rodzaju gazu.



Rys. 3. Przykładowy przebieg zmian $\Delta P(t)$ w trakcie rozładowania kolby miarowej przez cechowaną kapilarę

W zbudowanym egzemplarzu przepływomierza przewidziano możliwość zamontowania sześciu odcinków stalowych kapilar dla sześciu zakresów pomiarowych, które mogą być zmieniane ręcznie w miarę zaniku emisji uwalnianego gazu. Jednak obecna wersja przepływomierza posiada cztery zakresy zależne od gabarytów odcinka użytej kapilary. Ponieważ dysponowano wyłącznie trzema różnymi średnicami kapilar, uzyskanie żądanych wydatków możliwe było dzięki połączeniu kilku odcinków kapilar równolegle, bądź też za pomocą znacznego wydłużenia użytego odcinka kapilary. Kalibracja poszczególnych zakresów pomiarowych przeprowadzona została z wykorzystaniem dwóch najbardziej sorbujących rodzajów gazu, metanu i dwutlenku węgla. Wyniki kalibracji i gabaryty użytych odcinków kapilar pomiarowych w poszczególnych zakresach przedstawione zostały w tab. 1.

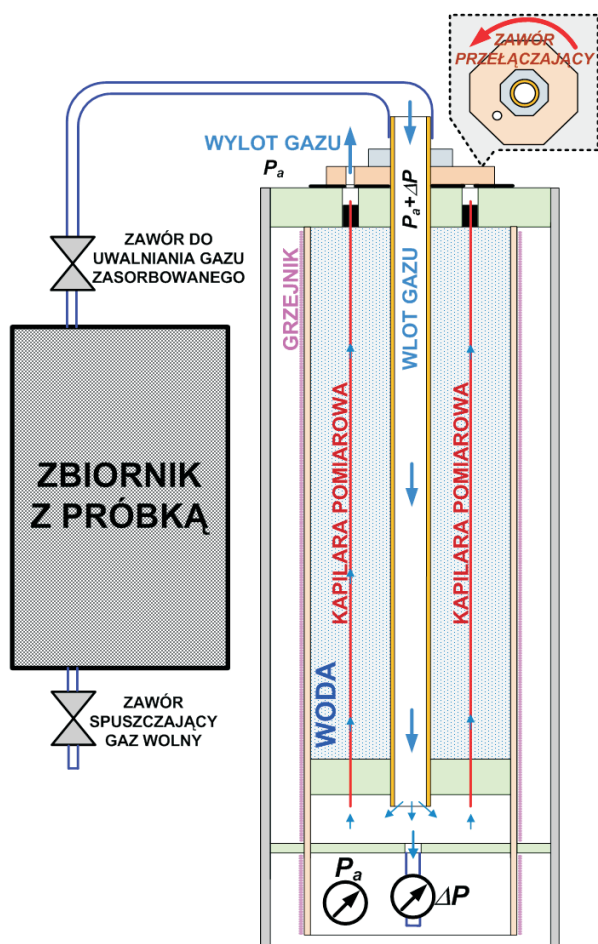
Tab. 1. Zakresy pomiarowe przepływomierza

Numer zakresu	Długość kapilary [cm]	Średnica wewnętrzna kapilary [mm]	Ilość równolegle połączonych kapilar	Zakres pomiarowy [$\mu\text{mol/s}$]	
				CH ₄	CO ₂
1	10	\varnothing 0.34	3	0 ÷ 147	0 ÷ 112
2	10	\varnothing 0.34	1	0 ÷ 44.6	0 ÷ 33.5
3	10	\varnothing 0.26	1	0 ÷ 17.9	0 ÷ 13.4
4	10	\varnothing 0.21	1	0 ÷ 4.46	0 ÷ 3.57

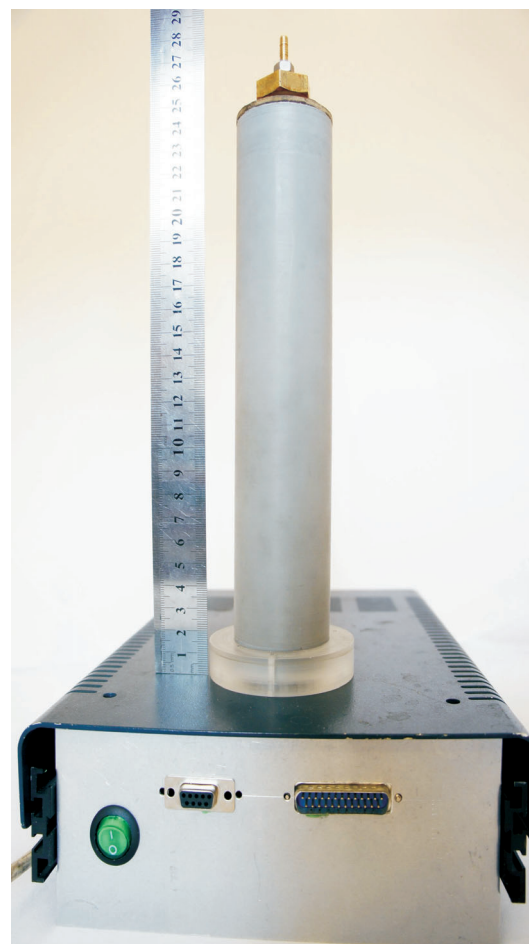
4. Budowa przepływomierza

Przepływomierz kapilarny do badań kinetyki uwalniania zasorbowanego gazu działa na podstawie pomiaru strumienia masy gazu przepływającego przez kapilarę pomiarową do atmosfery. Elementami pomiarowymi są odcinki kapilar różnych gabarytów, które to rozmiary wpływają na zakres pomiarowy przepływomierza. Schemat budowy przepływomierza oraz jego zdjęcie przedstawione zostały na rys. 4 i 5.

Pierwotnie nasycona gazem próbka umieszczona jest w zbiorniku połączonym z przepływomierzem za pomocą zaworu. Po spuszczeniu z próbki gazu wolnego za pomocą dodatkowego zaworu w zbiorniku, otwierany jest zawór umożliwiający uwalnianie gazu zasorbowanego w próbce. Gaz ten po dostaniu się do przepływomierza płynie przez mosiężną rurkę \varnothing 6×1 mm i długości 12 cm, gdzie ogrzewa się on do temperatury pomiarowej. Następnie gaz ten wpływa do kapilar pomiarowych, których końce, za wyjątkiem kapilary na której trwa pomiar, są zamknięte. Przez kapilarę pomiarową gaz uwalnia się z zasorbowanej próbki do atmosfery. Przełączanie zakresu pomiarowego odbywa się za pomocą zaworu przełączającego, który otwiera



Rys. 4. Schemat budowy przepływomierza połączonego ze zbiornikiem z próbką



Rys. 5. Zdjęcie zbudowanego przepływomierza

wylot jednej z kapilar, zamykając jednocześnie wszystkie wyloty pozostałych kapilar. Wszystkie kapilary pomiarowe umieszczone są w kąpeli wodnej, która pełni rolę przewodnika temperatury. Temperatury kąpeli wodnej z kapilarami i przetworników ciśnienia są stabilizowane. Rolę termometrów oporowych i grzejników pełnią uzwojenia z drutu miedzianego nawijane bezpośrednio na cylindrycznych osłonach kapilar i przetworników ciśnienia. W trakcie pomiaru rejestracji podlegają ciśnienie różnicowe ΔP na obu końcach kapilary oraz ciśnienie atmosferyczne P_a . Ze wzoru (4) obliczany jest molowy wydatek gazu, uwzględniając współczynnik kalibracyjny k dla danego rodzaju gazu i poszczególnych zakresów pomiarowych. Aby wyznaczyć wydatek gazu opuszczającego próbkę należy uwzględnić bilans strumieni gazu. Gaz opuszczający próbkę wywołuje dwa efekty. Część tego gazu wypływa przez kapilarę, pozostały gaz uzupełnia zawartość przestrzeni wolnej pojemnika z próbką. Zmiany ciśnienia w pojemniku z próbką są współzależne przez oba te składniki bilansu. W rezultacie wydatek gazu uwalnianego z próbki wynosi:

$$Q_{des} \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right] = Q_{kap} + \frac{V}{RT} \frac{d\Delta P}{dt} \quad (8)$$

gdzie:

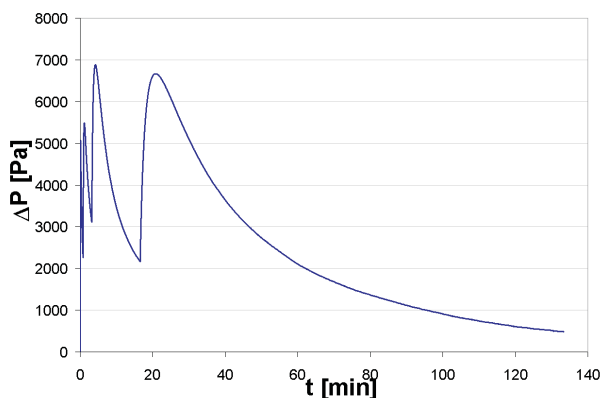
- Q_{des} – wydatek gazu uwalnianego z próbki,
- Q_{kap} – wydatek gazu uwalnianego z pojemnika z próbką mierzony na przepływomierzu,
- V – objętość pojemnika z próbką pomniejszona o objętość próbki.

Przykładowy efekt bilansowania wydatku gazu uwalnianego z próbki przedstawiony został na rys. 7.

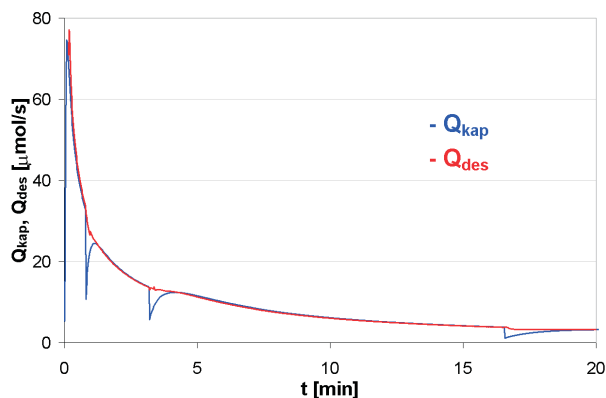
Sumując masę gazu uwolnionego w trakcie całego pomiaru można określić pojemność sorpcyjną próbki, a na podstawie czasowych zmian masy uwolnionego gazu wyznaczyć można kinetykę procesu desorpcji. Na jej podstawie wyznaczyć można efektywny współczynnik dyfuzji, opisujący szybkość procesu uwalniania gazu z próbki.

5. Przykładowe wyniki

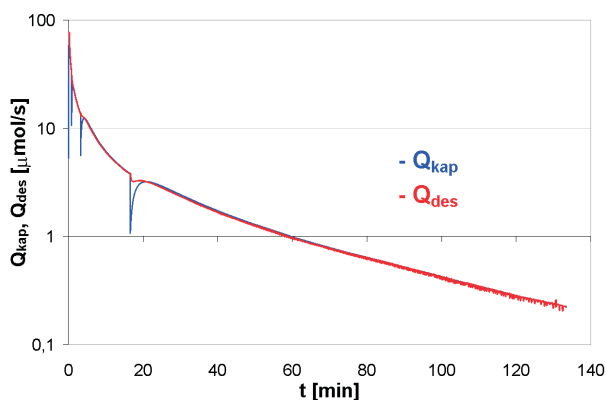
Zaprezentowany w artykule przepływomierz jest prototypem urządzenia do badań kinetyki uwalniania zasorbowanego gazu. Przeprowadzone dotychczas pierwsze testy miały na celu sprawdzenie poprawności jego działania. Pierwszy test przeprowadzono na próbce węglowej o ziarnistości 0.3-0.5 mm, pochodzącej z KWK „Zofiówka”. Masa próbki wynosiła 69.2 g i nasycona ona została CO_2 do ciśnienia 7 bar. Wyniki zarejestrowane za pomocą przepływomierza przedstawione zostały na rys. 6-9.



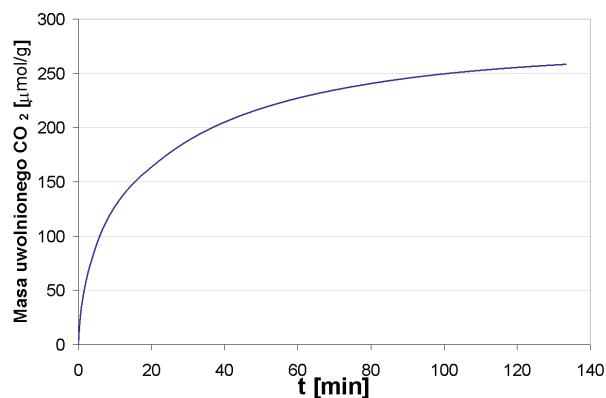
Rys. 6. Zmiany ciśnienia ΔP w trakcie pomiaru uwalniania CO_2 z próbki węglowej



Rys. 7. Zmiany wydatków Q_{kap} i Q_{des} w pierwszych minutach pomiaru uwalniania CO_2 z próbki węglowej



Rys. 8. Zmiany wydatków Q_{kap} i Q_{des} w trakcie pomiaru uwalniania CO_2 z próbki węglowej



Rys. 9. Zmiany masy w uwolnionego CO_2 z próbki węglowej w trakcie pomiaru

6. Wnioski

Pierwsze testy na prototypie zbudowanego urządzenia do badań kinetyki sorpcji/desorpcji roszą duże nadzieje realizacji postawionego przed nim celu.

Zaletą zbudowanego przepływomierza jest możliwość rejestracji kinetyki uwalniania gazu z próbek od pierwszych sekund trwania procesu desorpcji.

Konieczne jest dodanie co najmniej dwóch niższych zakresów pomiarowych, co pozwoli zwiększyć czułość przepływomierza, aby można było rejestrować proces kinetyki uwalniania gazu z próbki do momentu całkowitego wygaśnięcia procesu desorpcji.

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

Literatura

- [1] Seewald H., Klein J., Jungten H., *Pore structure of coal derived from permeation and sorption measurements*. Proc. Int. Conf. On Coal Sci., 1985, Sydney.
- [2] Romer E., *Miernictwo Przemysłowe*, PWN Warszawa 1970.
- [3] Suter S.P., Skalak R., *The history of Poiseuille's law*, Annual Review of Fluid Mechanics 25, 1993, Pages 1-19.
- [4] Davis L., Masten J., *Principles of Environmental Engineering and Science*, McGraw-Hill Companies Inc., New York, 2002.
- [5] Kudasik M., Skoczylas N., Sobczyk J., Topolnicki J., *Low cost capillary flow meter*, Sensors and Actuators A: Physical, Vol. 152, Issue 2, 18 June 2009, Pages 146-150.

Capillary mass flow meter for testing the kinetics of adsorbed gas release

Abstract

The newly constructed capillary flow meter is used for measuring the kinetics of the release of gas adsorbed in a coal sample. The mass flow rate is expressed in mol/s. It is obtained basing on the registered pressure decrease in the capillary, which accompanies the process of gas release from the sample through a test capillary, to the atmosphere. The flow meter features four measuring ranges: 0-200 mol/s, 0-50 mol/s, 0-20 mol/s and 0-5 mol/s, which can be varied during the gas desorption process lasting several hours to improve the flow meter's sensitivity. The construction and operating principle of the flow meter is outlined. The registered diagrams of the process kinetics are provided, too.

Keywords: flow meter, capillary, mass flow rate, kinetics of desorption