

Badania kinetyki uwalniania metanu z próbek węglowych pochodzących z wybranych miejsc w pokładzie 409/3 kopalni „Zofiówka”

JULIUSZ TOPOLNICKI, MIROSLAW WIERZBICKI, NORBERT SKOCZYLAS, JACEK SOBczyk

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

Streszczenie

Podjęto próbę oszacowania wpływu rozkładu ziarnowego złoża sorbentu na przebieg uwalniania metanu, wprowadzając pojęcie rozkładu ziarnowego złoża. Podane w pracy równania pozwalają na estymację efektywnego współczynnika dyfuzji w obszarze ziaren złoża o znanym rozkładzie ziarnowym. Przedstawiono wybrane wyniki oparte na wprowadzonym modelu matematycznym oraz wyniki pomiarów grawimetrycznych interpretowane na bazie tego modelu.

Słowa kluczowe: kinetyka desorpcji, pomiary grawimetryczne, rozkład ziarnowy

1. Wstęp

Za jeden z ważnych czynników jakie składają się na warunki inicjacji wyrzutu uważany jest opór zlokalizowanej za ociosem, strefy spękanego odgazowanego węgla. Warunkiem podtrzymania już zainicjowanego wyrzutu jest fluidyzacja jęzora produktów wyrzutu transportowanych w głąb wyrobisk kopalnianych. Fluidyzacja jest podtrzymywana emisją gazu z pyłów węglowych. Tak więc poznanie kinetyki uwalniania gazu z węgla kamiennego stanowi ważny element badań nad zjawiskiem wyrzutów skalno-gazowych

W znanej nam literaturze dotyczącej opisu procesu uwalniania gazu zdeponowanego w materiale porowatym spotkać można między innymi opisy modeli uniporowego i bidispersyjnego [Xiaojun i in., 2004]. Oba wymienione modele zakładają kulistą symetrię ziaren sorbentu. Zakłada się ponadto, że sorbent albo zawiera ziarna o jednakowych rozmiarach albo rozrzut rozmiarów ziaren jest zaniedbywany. W rzeczywistości, zwłaszcza przy badaniu zjawisk sorpcji/desorpcji na węglu kamiennym, trudno o spełnienie takiego założenia. W związku z tym podjęto próbę oszacowania wpływu rozkładu ziarnowego złoża sorbentu na przebieg uwalniania metanu. W tym celu zmodyfikowano znane z literatury matematyczne opisy przebiegu odgazowania, wprowadzając w miejsce zdefiniowanej średnicy ziarna, funkcje rozkładu ziarnowego sorbentu. Wzory te pozwalają na estymację efektywnego współczynnika dyfuzji w obszarze ziaren w oparciu o wyniki pomiarów. Na bazie modyfikowanych wzorów obliczono spodziewany wpływ zmienności rozmiarów ziaren na przebieg odgazowania w różnych warunkach. Wprowadzone modyfikacje zastosowano do interpretacji wyników grawimetrycznych pomiarów kinetyki uwalniania metanu z pokruszonego węgla kamiennego.

Interpretacja uzyskanych wyników odbywała się przy założeniu, że węgiel traktujemy jako materiał jednorodny, zaniedbując potencjalną zmienność składu macerałowego i zawartości popiołu w ziarnach o różnych rozmiarach [Clarkson, Bustin, 1999a, 2000; Clarkson, 1998; Lamberson, Bustin, 1993; Basil i in., 1998]. To upraszczające założenie wynika z braku technicznych i finansowych możliwości przeprowadzenia stosownych analiz. Uzyskane wyniki wskazują na poprawność zmodyfikowanych równań opisujących proces odgazowania.

2. Model procesu uwalniania gazu

Rozpatrujemy proces uwalniania gazu z próbki sypkiego, uziarnionego sorbentu. Próbkę tego rodzaju będzie dalej określana słowem złoże. Złoże nasycone jest gazem sorbuującym pod wybranym ciśnieniem. Uwalnianie gazu wywołane jest obniżeniem ciśnienia gazu otaczającego złoże. Zakładamy, że proces uwalniania gazu ma charakter izotermiczny. Uwalnianie zdeponowanego gazu jest rezultatem współdziałania procesów desorpcji i transportu cząsteczek uwalnianego gazu. Transport cząsteczek gazu zachodzi w dwu zdecydowanie odmiennych obszarach. W obszarze pomiędzy ziarnami ma miejsce filtracja gazu napędzana gradientem ciśnienia porowego. W obrębie ziaren transport cząsteczek gazu daje się opisać jako złożenie kilku typów dyfuzji w zróżnicowanym systemie porowym sorbentu [King, Ertekin, 1989a, 1989b; Harpalani, Schraufnagel, 1990a, 1990b; Crosdale i in., 1998]. Dyfuzja jest napędzana gradientem stężenia cząstek zdeponowanego gazu. Badania sorpcyjne prowadzone przy użyciu różnych sorbatów i w różnych warunkach eksperymentalnych 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 10\AA . Podobne wnioski znajdujemy u [Lamberson, Bustin, 1993].

Za Kawęcką [1988] i Gaworem [1993] przyjmujemy, że procesy sorpcji i desorpcji właściwej zachodzą momentalnie, a o szybkości procesu akumulowania i uwalniania sorbatu decyduje dyfuzja w obrębie ziaren złoże. W rozważaniach poniżej przyjmuje się, że filtracyjny przepływ gazu pomiędzy ziarnami sorbentu jest na tyle szybki w porównaniu z dyfuzją, jaka zachodzi we wnętrzu ziaren, że to właśnie dyfuzja decyduje o kinetyce uwalniania gazu.

Kinetyka uwalniania gazu ze złoże sorbentu może być analizowana przy założeniu, że wszystkie ziarna złoże są litymi kulami o jednakowych średnicach. W takim przypadku rozważania sprowadzają się do analizy procesu wypływu gazu z pojedynczego kulistego ziarna. Takie rozumowanie jest bazą modelu uniporowego, będącego typowym podejściem do otrzymania współczynnika dyfuzji. Analityczne rozwiązanie równania stosownego dla modelu uniporowego można znaleźć u Cranka [1975] i Timofiejewa [1967]. Rozwiązanie to uzyskane zostały przy wymienionych poniżej założeniach.

- o Proces ma charakter izotermiczny.
- o Gaz uwalnia się z kulistego ziarna o promieniu zewnętrznym R .
- o Rozkład sorbentu w obrębie ziarna jest określony poprzez jego stężenie $c(r,t)$, gdzie r jest odległością od środka ziarna.
- o Do momentu początkowego $t < 0$ ziarno jest równomiernie nasycone gazem $c(r, t < 0) = c_0$, i pozostaje w równowadze ze stężeniem wolnego gazu otaczającego ziarno.
- o 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 desorpcji i transportu sorbetu.
- o Procesy sorpcji – desorpcji są wystarczająco szybkie, aby można było zaniedbać czasy ich trwania, uzależniając kinetykę uwalniania gazu wyłącznie od kinetyki dyfuzyjnego transportu zdeponowanych cząstek gazu w obszarze ziarna.
- o Transport cząstek sorbatu w obrębie ziarna jest opisywany liniowym prawem Ficka z efektywnym współczynnikiem dyfuzji D , uwzględniającym wszystkie mechanizmy dyfuzji.
- o Sorpcja zachodzi według liniowej izotermy Henry'ego.

Zmiany rozkładu stężenia cząstek zdeponowanego gazu są opisywane równaniem:

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

gdzie:

- D – jest efektywnym współczynnikiem dyfuzji,
- Γ – jest współczynnikiem izotermy Henry'ego.

Rozwiązanie tego równania, w określonych powyżej warunkach początkowych i brzegowych, znane z literatury (np. Timofiejew 1967), ma postać:

$$c(r,t) = c_1 + \frac{2R(c_1 - c_0)}{\pi r} - \sum_1^{\infty} \left[\frac{(-1)^n}{n} \sin\left(n \frac{\pi r}{R}\right) \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D^* t}{R^2}\right) \right] \quad (2)$$

Całkując rozwiązanie (2) po objętości ziarna sorbentu otrzymujemy funkcje opisujące zmiany ilości gazu zdeponowanego we wnętrzu ziarna:

$$b(t) = \frac{4\pi R^3}{3} \left[c_1 + (c_0 - c_1) \frac{6}{\pi^2} \sum_1^{\infty} \left[\frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D^* t}{R^2}\right) \right] \right] \quad (3)$$

Rozszerzając rozwiązanie (3) na złożę zawierające jednakowe kuliste ziarna otrzymujemy:

$$b(t) - b(\infty) = V(c_0 - c_1) \frac{6}{\pi^2} \sum_1^{\infty} \left[\frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D^* t}{R^2}\right) \right] \quad (4)$$

lub

$$\frac{b(t) - b(\infty)}{b(0) - b(\infty)} = \frac{6}{\pi^2} \sum_1^{\infty} \left[\frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D^* t}{R^2}\right) \right] \quad (5)$$

gdzie:

c_0 – jest początkowym stężeniem gazu zdeponowanego w złożu,

c_1 – jest granicą do której, w miarę upływu czasu zmierza stężenie gazu pozostającego w złożu,

V – oznacza sumaryczną objętość złoża,

$b(0) = Vc_0$ – jest początkową masą gazu zdeponowanego w złożu,

$b(\infty) = Vc_1$ – jest granicą do której w miarę upływu czasu zmierza masa gazu pozostającego w złożu.

Wzór ten ma postać szeregu, który dla małych wartości czasu t jest słabo zbieżny. Przykładowo, dla $t = 0$, po zsumowaniu 20 pierwszych wyrazów szeregu otrzymujemy rezultat mniejszy o 3% od wartości granicznej, do jakiej zmierza ta suma. Dodanie kolejnych 20 wyrazów zmniejsza tą różnicę do 1.5%. W związku z tym posługiwanie się wzorem (4) i (5) jest uciążliwe. Z tego powodu wielu badaczy m.in. [Clarkson, Bustin, 199b; Smith, Williams, 1984; Mavor, Owen, 1990], poszukiwało uproszczonej formuły, która mogłaby zastąpić wzór (5). Za Gaworem [1993] posługiwać się będziemy wzorem (6), który dobrze przybliża wzór (5):

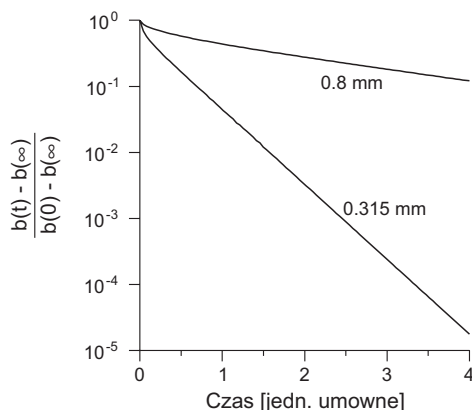
$$\frac{b(t) - b(\infty)}{b(0) - b(\infty)} = \left[1 - \left(\frac{6}{R} \sqrt{\frac{D^* t}{\pi}} - \frac{3D^* t}{R^2} \right) \right] \quad \text{o ile} \quad \frac{b(t) - b(\infty)}{b(0) - b(\infty)} > 0.2 \quad (6)$$

Formułę tą można z powodzeniem stosować do opisu uwalniania gazu w początkowej fazie tego procesu, do momentu, gdy chwilowa wartość ilorazu po lewej stronie (6) przekracza 0.2.

W wyniku wydalania gazu masa złoża stopniowo maleje. Po wystarczająco długiej rejestracji tych zmian można wyznaczyć całkowitą masę uwolnionego gazu. Znając tą masę, sumaryczną objętość ziaren złoża oraz ciśnienie saturacji można wyznaczyć współczynnik izotermi Henry'ego Γ . Wartość efektywnego współczynnika dyfuzji sorbatu w obrębie ziaren złoża można estymować dopasowując wartość $D^* = \frac{D}{1+\Gamma}$ z (5) i (6) do wyników pomiarów.

W praktyce laboratoryjnej złożę sorbentu nie jest na ogół zbiorem jednakowych kulistych ziaren. Często posługujemy się materiałem pokruszonym, a następnie podzielonym na wybrane klasy ziarnowe. W rezultacie dysponujemy złożem zawierającym ziarna o zmiennych rozmiarach i kształtach. W tej sytuacji bezpośrednie stosowanie wzorów (5) i (6) może prowadzić do błędów interpretacyjnych. Ilustracją pola potencjalnych błędów jest różnica pomiędzy przebiegami uwalniania gazu z kulistych ziaren o średnicach równych średnicom największego (0.8 mm) i najmniejszego (0.315 mm) z ziaren złoża zastosowanego do naszych pomiarów.

Na rysunku 1 pokazano różnicę pomiędzy przebiegami uwalniania gazu ze złoż o kulistych ziarnach o średnicach 0.8 mm i 0.315 mm obliczane ze wzoru (5). Różnica ta jest miarą potencjalnych błędów jakie mogą się pojawić jeśli do interpretacji wyników uzyskiwanych z pomiarów wykonywanych na złożach o zróżnicowanych ziarnach zastosować wzory (5) i (6)



Rys. 1. Przebieg odgazowania dla złóż sorbentu o jednakowych kulistych ziarnach o średnicach 0.8 mm, 0.315 mm, co odpowiada granicom klasy ziarnowej materiału złoża

Wpływ różnorodności kształtów ziaren jest trudny do analitycznej oceny. Porównując ziarno kuliste i nieregularne o tych samych objętościach możemy jedynie spodziewać się, że uwalnianie gazu z nieregularnego ziarna przebiegać będzie szybciej niż z ziarna kulistego, chociażby ze względu na korzystniejszy stosunek powierzchni do objętości. Oznacza to, że stosując do interpretacji wyników pomiarów wzory odnoszące się do ziaren kulistych możemy uzyskać górne oszacowanie efektywnego współczynnika dyfuzji w miejsce jego rzeczywistej wartości.

3. Złoże o ziarnach kulistych, zróżnicowanych rozmiarami

Rozpatrujemy uwalnianie gazu ze złoża sorbentu składającego się z kulistych ziaren o promieniach zawartych w przedziale $R_1 < R < R_2$. Niech:

- rozkład ziarnowy złoża określa funkcja rozkładu ziarnowego $F(R)$ o właściwościach:
 - sumaryczna objętość tych ziaren złoża, których promienie są zawarte w przedziale $R^* < R < R^* + dR$ wynosi $dV(R^*) = F(R^*)dR$,
 - łączna objętość V wszystkich ziaren złoża wynosi $V = \int_{R_1}^{R_2} F(R)dR$,
- początkowe stężenie cząstek gazu w obrębie ziaren wynosi $c(r, t \leq 0) = c_0$,
- graniczne stężenie cząstek gazu w obrębie ziaren wynosi $c(r, t \rightarrow \infty) = c_1$.

Część złoża obejmującą ziarna o rozmiarach zawartych pomiędzy R i $R + dR$ wnosi do złoża objętość $F(R)dR$. Zmiany czasowe masy gazu $\Delta b(R, \Delta R, t)$ zdeponowanego w tej części objętości złoża określamy na podstawie (5) i (6):

$$\Delta b(R, \Delta R, t) = F(R)\Delta R \left[c_1 + (c_0 - c_1) \frac{6}{\pi^2} \sum_1^\infty \left[\frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D^* t}{R^2}\right) \right] \right]$$

$$\Delta b(R, \Delta R, t) = F(R)\Delta R (c_0 - c_1) \left[1 - \left(\frac{6}{R} \sqrt{\frac{D^* t}{\pi}} - \frac{3D^* t}{R^2} \right) \right]$$

Całkując powyższe wyrażenia po wszystkich dostępnych rozmiarach ziaren R otrzymujemy odpowiedniki wzorów (5) i (6) opisujące przebieg uwalniania gazu ze złoża o kulistych, zróżnicowanych rozmiarami ziarnach:

$$\frac{b(t) - b(\infty)}{b(0) - b(\infty)} = \frac{6}{\pi^2} \sum_1^\infty \frac{1}{n^2} \int_{R_1}^{R_2} F(R) \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D^* t}{R^2}\right) dR \quad (7)$$

$$\frac{b(t) - b(\infty)}{b(0) - b(\infty)} = 1 - 6\sqrt{\frac{D^*t}{\pi}} \int_{R_1}^{R_2} \frac{F(R)}{R} dR + 3D^*t \int_{R_1}^{R_2} \frac{F(R)}{R^2} dR \quad (8)$$

gdzie $F(R)$ jest funkcją rozkładu ziarnowego.

3.1. Złoże o równomiernym rozkładzie ziarnowym

Funkcja rozkładu ziarnowego może przyjmować stałą wartość nie zależną od R . Złoże takie nazywamy złożem o równomiernym rozkładzie ziarnowym. Wówczas:

$$F(R) = \text{const} = \frac{V}{R_2 - R_1} \quad (9)$$

gdzie V jest całkowitą objętością złoża.

W tym przypadku wzory (7) i (8) opisujące zmiany masy zdeponowanego w złożu gazu przyjmują postać:

$$\frac{b(t) - b(\infty)}{b(0) - b(\infty)} = \frac{6}{(R_2 - R_1)\pi^2} \sum_1^\infty \left[\frac{1}{n^2} \int_{R_1}^{R_2} \exp\left(-\frac{n^2\pi^2 D^*t}{R^2}\right) dR \right] \quad (10)$$

$$\frac{b(t) - b(\infty)}{b(0) - b(\infty)} = \frac{6}{R_2 - R_1} \left(\frac{R_2 - R_1}{6} - \sqrt{\frac{D^*t}{\pi}} \ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right) + D^*t \frac{R_2 - R_1}{R_1 R_2} \right) \quad (11)$$

$$\frac{b(t) - b(\infty)}{b(0) - b(\infty)} = At + B\sqrt{t} + 1$$

Wzory (10) i (11) mogą okazać się pomocne do interpretacji wyników pomiarów w przypadku, gdy z różnych względów informacja o rozkładzie ziarnowym złoża jest niedostępna.

Wzór (11) można potraktować jako wielomian drugiego stopnia względem zmiennej \sqrt{t} . Iloraz kwadratu współczynnika B i współczynnika A zależy jedynie od promieni R_1 , R_2 ograniczających klasę ziarnową złoża:

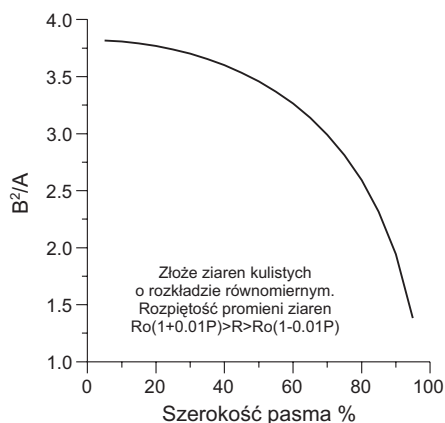
$$\frac{B^2}{A} = \frac{12}{(R_2 - R_1)^2} \frac{R_1 R_2}{\pi} \ln^2\left(\frac{R_2}{R_1}\right) \quad (12)$$

Dla $R_1 = 0.4$ mm, $2R_2 = 0.1575$ mm, co odpowiada klasie ziarnowej złoża jakie używamy do pomiarów, wartość takiego ilorazu wynosi 3,55.

Aby zilustrować zależność ilorazu $\frac{B^2}{A}$ od klasy ziarnowej, rozpatrujemy grupę złożów ziaren o rozkładzie równomiernym w których największe i najmniejsze ziarno mają promienie R_1 i R_2 . Niech wartość $R_0 = \left| \frac{R_2 + R_1}{2} \right|$ pozostaje niezmienna. Rozmiary ziaren spełniają relację: $R_0(1 - \frac{P}{100}) < R < R_0(1 + \frac{P}{100})$.

Miarą rozpiętości rozmiarów ziaren złoża jest względna odległość P pomiędzy R_1 i R_2 a R_0 .

Na rysunku 2 przedstawiono zależność pomiędzy zmienną P a wartością $\frac{B^2}{A}$ obliczoną na podstawie wzoru (12). Zależność ta może być pomocna przy próbie określenia złoża kulistych ziaren o równomiernym rozkładzie ziarnowym, które można by było traktować jako ekwiwalent rzeczywistego złoża o zróżnicowanych wymiarach, nieregularnych ziarnach.



Rys. 2. Zależność ilorazu $\frac{B^2}{A}$ od rozpiętości rozmiarów ziaren złoża

4. Ocena wpływu niektórych czynników na przebieg procesu uwalniania gazu ze złoża o zróżnicowanych kulistych ziarnach szacowana na bazie wzorów od (5) do (11)

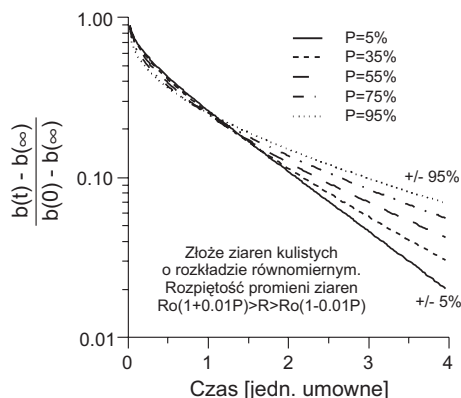
Na bazie wzorów zaprezentowanych powyżej zostanie przedstawione oszacowanie wpływu niektórych czynników związanych z rozkładem ziarnowym złoża na, przebieg procesu uwalniania gazu. Większość obliczeń prowadzonych jest dla złoża kulistych ziaren o klasie ziarnowej 0.315-0.8 mm, jaka została zastosowana do opisywanych poniżej pomiarów. Przyjęto wartość zmodyfikowanego współczynnika dyfuzji $D^* = \frac{D}{1+\Gamma} = 7.5 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$.

4.1. Ocena wpływu szerokości pasma rozmiarów ziaren na przebieg uwalniania gazu ze złoża o równomiernym rozkładzie ziarnowym

Rozpatrujemy grupę złoży ziaren o rozkładzie równomiernym w których największe i najmniejsze ziarna mają promienie R_1 i R_2 . Niech wartość $R_0 = \left| \frac{R_2 + R_1}{2} \right|$ pozostaje niezmienna, a rozmiary ziaren spełniają relację: $R_0(1 - \frac{P}{100}) < R < R_0(1 + \frac{P}{100})$.

Miarą rozpiętości rozmiarów ziaren złoża jest względna odległość P pomiędzy R_1 i R_2 a R_0 .

Rodzina wykresów prezentowana na rysunku 3 dotyczy takich właśnie złoży, gdzie $R_0 = 0.5575/2$ mm.

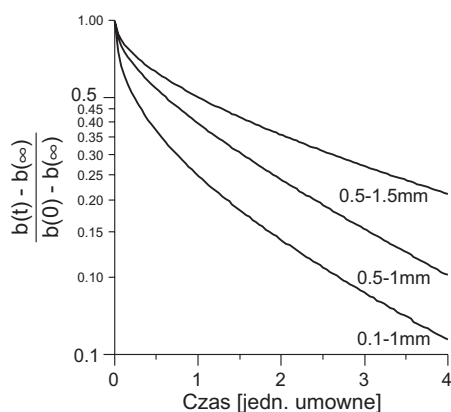


Rys. 3. Wpływ szerokości pasma rozmiarów kulistych ziaren złoża o rozkładzie równomiernym na przebieg uwalniania gazu

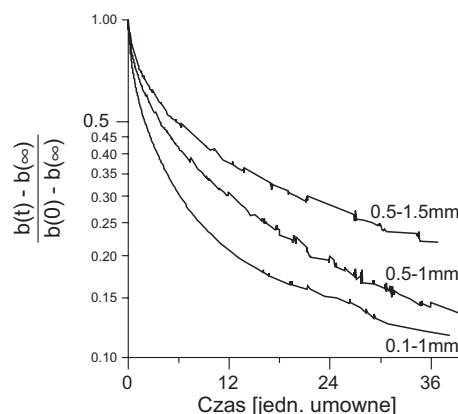
Kolejne linie na wykresie z rysunku 3 są rezultatem zastosowania wzoru (10) dla wartości α równych 0.05, 0.35, 0.55, 0.75, 0.95. Od momentu, w którym ze złoża uwalnia się około 80% zdeponowanego gazu, wykresy obrazujące czasowe zmiany masy mają postać pęku linii prostych (skala półlogarytmiczna). Nachylenie tych linii maleje w miarę rozszerzania zakresu rozmiarów ziaren złoża.

Na rysunku 4 przedstawiono rezultaty obliczeń opartych na wzorze (10). Obliczenia dotyczyły trzech złóż o równomiernym rozkładzie ziarnowym zawierających frakcje ziarnowe: 0.5-1.0 mm, 0.1-1.0 mm, 0.5-1.5 mm.

Na sąsiednim rys. 5 przedstawiono przebiegi uwalniania gazu uzyskane drogą pomiaru metodą grawimetryczną, dla złóż pokruszonego węgla kamiennego o takich samych klasach ziarnowych, jakie wzięto do obliczeń. Obie grupy wykresów są jakościowo podobne. Różnice przypisać można temu, że rozkłady ziarnowe złóż węgla zastosowanych do pomiarów nie są jednorodne.



Rys. 4. Przebiegi uwalniania gazu ze złóż kulistych ziaren dla klas ziarnowych 0.5-1 mm, 0.5-1.5 mm, 0.1-1 mm – rezultat obliczeń

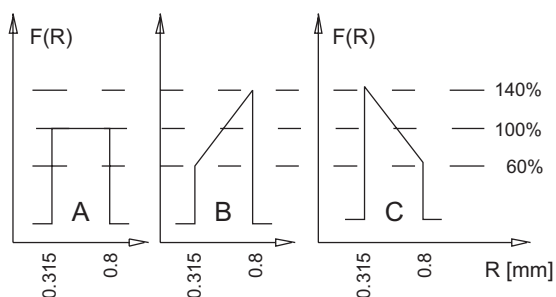


Rys. 5. Przebiegi uwalniania gazu ze złóż kulistych ziaren dla klas ziarnowych 0.5-1 mm, 0.5-1.5 mm, 0.1-1 mm zmierzone metodą grawimetryczną

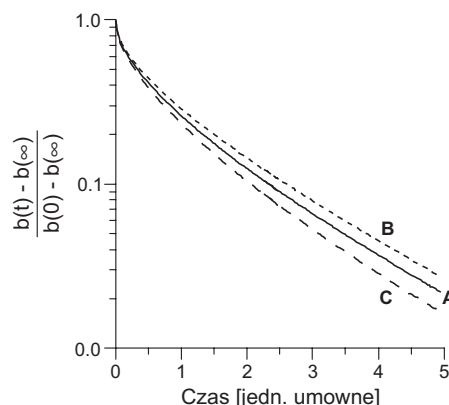
4.2. Ocena wpływu rozkładu ziarnowego złoża na przebieg procesu uwalniania gazu

Aby ocenić, jaki może być wpływ rozkładu ziarnowego w obrębie złoża na przebieg procesu uwalniania gazu, przeprowadzono obliczenia oparte na wzorze (7) dla różnych funkcji rozkładu ziarnowego. Rozkłady te zostały szkicowo przedstawione na rysunku 6. Są to: rozkład jednorodny oznaczany literą **A** i dwa różne rozkłady niejednorodne, jeden z przewagą ziaren „dużych” **B** i drugi z przewagą ziaren „małych” **C**.

Na rysunku 7 przedstawiono obliczone na podstawie wzoru (7) przebiegi uwalniania gazu ze złóż o rozkładach ziarnowych naszkicowanych na rysunku 6. Różnice przebiegu uwalniania gazu, jakie widoczne są na rysunku 7, wydają się być niewielkie w zestawieniu z wyraźnym zróżnicowaniem rozkładów ziarnowych. Ocena istotności tych różnic może być pomocna przy podjęciu decyzji o uznaniu lub odrzuceniu konieczności analizowania wpływu nierównomierności rozkładu ziarnowego.



Rys. 6. Testowane rozkłady ziarnowe złoża sorbentu



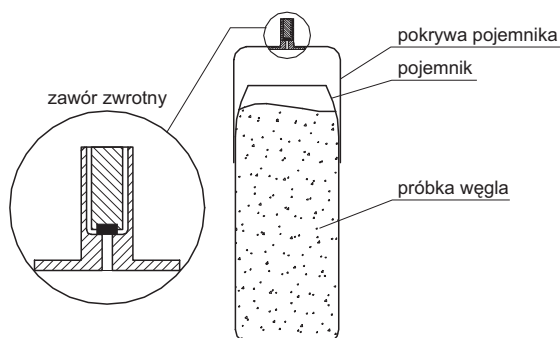
Rys. 7. Wpływ zmian rozkładu ziarnowego na przebieg uwalniania gazu ze złóż sorbentu

5. Pomiary uwalniania metanu ze złóż pokruszonego węgla kamiennego

5.1. Procedura pomiarowa

Węgiel przeznaczony do badań kinetyki uwalniania metanu pochodził z KWK „Zofiówka” w Jastrzębiu. Próby, w postaci zwiercin, pobrano z otworów małośrednicowych wykonanych w różnych miejscach pola ścianowego ściany H-4 w pokładzie 409/3.

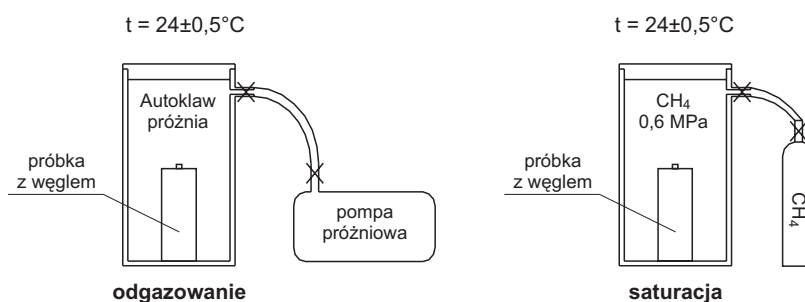
Pomiary prowadzono na próbkach pokruszonego węgla umieszczonych w cienkościennych pojemnikach aluminiowych zaopatrzonych w grawitacyjny zawór zwrotny. W czasie emisji gazu z próbki zawór ten, utrzymywał we wnętrzu pojemnika nadciśnienie około 2 kPa. Zapobiegało to kontaktowi z sorbentem powietrza a w szczególności pary wodnej. Pojemnik ten jest szkicowo pokazany na rysunku 8.



Rys. 8. Pojemnik do badań kinetyki desorpcji metodą grawimetryczną

Z każdej z prób odsiano klasę ziarnową od 0,315 do 0,8 mm. Wybór klasy ziarnowej podyktowany był dążeniem do uzyskania próbek węgla o masie około 300 g, co uznano za ilość niezbędną do prowadzenia pomiarów kinetyki desorpcji. Tak wyodrębniony materiał, pełniący w pomiarach rolę złoża sorbentu, umieszczano w pojemnikach aluminiowych i poddawano procedurze pomiarowej, która w kolejnych krokach obejmowała następujące czynności:

1. Suszenie próbki w temperaturze około 60°C do uzyskania suchej masy (przez około 48 godzin).
2. Odgazowanie przy ciśnieniu około 1kPa w czasie 48 godzin w stabilizowanej temperaturze 24±0,5°C (rysunek 9).
3. Saturacja metanem pod ciśnieniem początkowym 0,65 MPa w czasie 48 godzin w stabilizowanej temperaturze 24°C (rysunek 9).

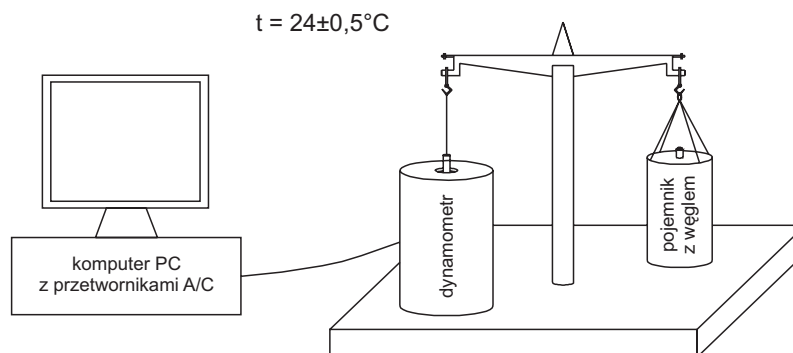


Rys. 9. Schemat przygotowania eksperymentu

4. Rejestracja zmian masy próbki wywołanych emisją metanu w czasie, co najmniej 96 h w temperaturze 24±0,5°C (rysunek 10).

Cała procedura była prowadzona w pomieszczeniu o stabilizowanej temperaturze 24(±0,5)°C (system stabilizacji temperatury został opracowany i wykonany w IMG-PAN).

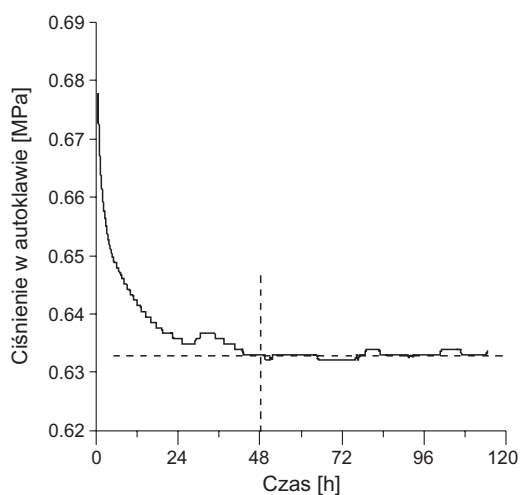
Łączny czas wykonania jednego eksperymentu wynosił co najmniej 10 dni.



Rys. 10. Schemat rejestracji procesu odgazowania próbki

Niektóre szczegółowe uwagi co do realizacji kolejnych etapów procedury pomiarowej zostały zestawione poniżej:

- ad 1, 2.** Temperaturę suszenia ustalono na poziomie 60°C w obawie wywołania zbyt głębokich zmian materiału węglowego. Po zakończeniu suszenia na pojemnik z próbką zakładano szczelną pokrywę zaopatrzoną w zawór zwrotny zablokowany w pozycji otwartej, po czym umieszczano go w autoklawie celem odgazowania a następnie saturacji.
- ad 3.** Dobór ciśnienia nasycania próbki był ustalony na podstawie wcześniejszych pomiarów ciśnienia gazu „wolnego” w górotworze wykonanymi w badanym rejonie partii H pokładu 409/3 KWK „Zofiówka”, jak i podobnymi badaniami na KWK „Pniówek”. Na ich podstawie oszacowano ciśnienie gazu „wolnego” w tym rejonie na około $0,6\text{MPa}$ [Jakubów i in., 2004; Topolnicki, i in., 2004]. Czas trwania saturacji ustalono na bazie obserwacji zmian ciśnienia metanu w autoklawie w miarę upływu czasu. Po 48 godzinach ciśnienie metanu (rysunek 11) pozostaje na stałym poziomie co uznajemy za symptom zakończenia saturacji

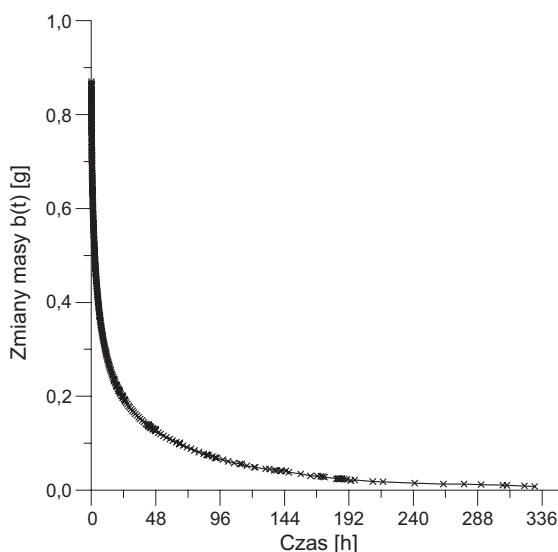


Rys. 11. Przebieg zmian ciśnienia metanu w trakcie nasycania próbki węgla

- ad 4.** Po zakończeniu saturacji usuwano metan z autoklawu, a następnie, po odblokowaniu zaworu zwrotnego, pojemnik z próbką węgla przenoszono na wagę sprzężoną z zaprojektowanym i wykonanym w IMG-PAN dynamometrem współpracującym z systemem komputerowej akwizycji pomiarów. Operacja ta trwa około 90 sekund począwszy od momentu otwarcia zaworu autoklawu dla usunięcia metanu. Masa pojemnika z próbka jest określana z dokładnością około 1mg.

Proces odgazowania próbki okazał się być wolniejszy od jej nasycania. Na wykresie widocznym na rys. 12 przedstawiono przebieg zmian masy wywołany odgazowaniem próbki węglowej o masie 310 g nasycanej pod ciśnieniem $0,6\text{MPa}$. Pomiaru trwały 14 dni, w tym czasie masa próbki spadła o $0,87\text{g}$. Tempo wpływu

metanu po upływie 120 h procesu wynosiło około 0.5 mg CH₄/h zaś po 336 h było nadal mierzalne i spadało do 0.1 mg CH₄/h. W celu ograniczenia i tak już bardzo długiego czasu trwania pojedynczego eksperymentu postanowiono kończyć rejestrację po 96 godzinach pomiarów.



Rys. 12. Przykładowy przebieg odgazowania próbki węgla nasyconej metanem (14 dni)

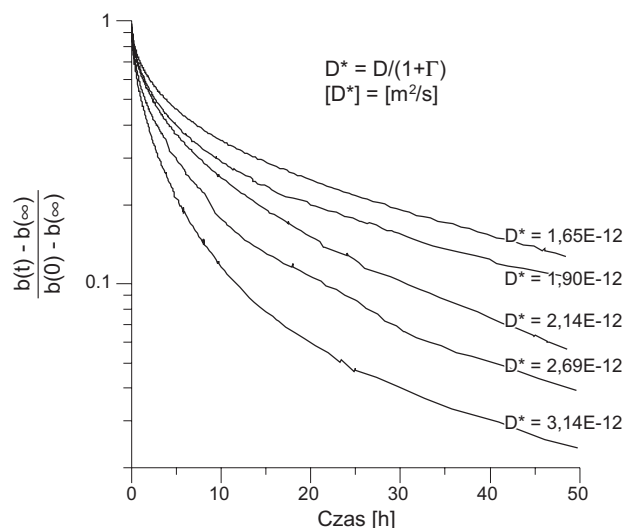
5.2. Wyniki pomiarów

Na rysunku 13 zestawiono rezultaty wykonanych pomiarów. Na interpretację wyników zawartych w tabeli 1 składały się kolejno następujące czynności:

- Ekstrapolacja wyników pomiarów na okres nie objęty rejestracją (około 2% masy uwolnionego metanu).
- Wyznaczenie całkowitej masy uwolnionego ze złoża metanu.
- Dopasowanie do wyników pomiaru wartości współczynników A , B , C trójmianu ze wzoru (11).
- Porównanie wartości ilorazu $\frac{B^2}{A}$ wynikającej z klasy ziarnowej złoża (0.8-0.315 mm), z wartością obliczoną na bazie wyników pomiaru.
- Wyznaczanie wartości współczynnika $D^* = \frac{D}{1+\Gamma}$ z równania (11).

Tab. 1.

Nr	Masa gazu uwolnionego z 1 kg masy próbki [g]	Współczynniki równania (11) dopasowane do wyników pomiarów		Względna odległość najmniejszego R_1 i największego R_2 ziarna złoża od wartości $(R_1+R_2)/2 - \frac{R_2+R_1}{2}(1 \pm P)$			$D^* = \frac{D}{1+\Gamma} \times 10^{-12}$ [m ² /s]
		A	B	$\frac{B^2}{A}$	P Złoże ziaren nieregularnych	P Ekwiwalentne złoże ziaren kulistych	
1	4.32	0.050	0.354	2.51	0.43	0.81	1.66
2	3.98	0.061	0.405	2.68	0.43	0.78	1.90
3	3.48	0.070	0.434	2.70	0.43	0.78	2.14
4	3.56	0.105	0.585	3.25	0.43	0.60	2.69
5	3.58	0.103	0.531	2.73	0.43	0.77	3.14



Rys. 13. Przebieg uwalniania gazu z próbek węgla kamiennego pobranego z KWK

Na podstawie uzyskanych wyników okazuje się, że próbki węgla kamiennego o klasie ziarnowej 0.8-0.315 mm, jakie były stosowane w pomiarach, można zastąpić ekwiwalentnym złożem kulistych ziaren o równomiernym rozkładzie. Jednakże klasa ziarnowa złoża ekwiwalentnego różni się od klasy ziarnowej użytych próbek. Wartość ilorazu $\frac{B^2}{A}$ jakie na podstawie wzoru (12) należałoby przypisać próbce węgla wynosi 3.55. Wartości $\frac{B^2}{A}$ uzyskane jako rezultat obróbki wyników pomiarów są znacznie niższe. Na ich podstawie można na przykład ocenić, że ekwiwalentem złoża pokruszonych ziaren węgla kamiennego próbek 1, 2, 3, jest złożo kulek o rozkładzie równomiernym w klasie ziarnowej 1.0-0.11 mm.

Próbki węgla kamiennego, pobrane z wybranego rejonu KWK „Zofiówka” w Jastrzębiu różnią się właściwościami. Masa uwolnionego CH_4 , zmienia się od próbki do próbki w granicach od 4.3 do 3.5 g CH_4/kg węgla. Jeszcze większą zmienność wykazują wartości współczynnika $D^* = \frac{D}{1+\Gamma}$, które mieszczą się w przedziale $1.66-3.14 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$.

Aby rozszerzyć zakres badań potrzebna jest znajomość gęstości szkieletu badanych materiałów. Pozwalałoby to na wyznaczenie współczynnika izotermi Henry’ego oraz efektywnego współczynnika dyfuzji w obrębie ziaren. W chwili obecnej przyjmując, że gęstość szkieletu węgla wynosi około $1400 \text{kg}/\text{m}^3$ wartość współczynnika liniowej izotermi dla badanych węgli można oszacować w granicach 1.2-1.5, a konsekwentnie wartość efektywnego współczynnika dyfuzji na $3-6 \times 10^{-12} [\text{m}^2/\text{s}]$.

6. Wnioski

1. Przeprowadzona analiza i interpretacja wyników pomiarów potwierdzają przydatność zmodyfikowanego modelu uniporowego do opisu kinetyki uwalniania gazu z uziarnionego sorbentu.
2. Rozkład ziarnowy złoża sorbentu jest czynnikiem wpływającym na przebieg uwalniania gazu.
3. Złożo ziaren węgla stosowane w pomiarach może być zastąpione modelowym złożem kulistych ziaren o rozkładzie równomiernym.
4. Klasa ziarnowa tego modelowego złoża nie pokrywa się z klasą ziarnową złoża pierwotnego.
5. Urządzenia do pomiarów grawimetrycznych zastosowane do prowadzenia badań przez autorów pozwalają na śledzenie kinetyki uwalniania gazu zdeponowanego w ziarnistym złożu sorbentu w horyzoncie czasowym wielu setek godzin.
6. Dla pełniejszego poznania badanego zjawiska należy między innymi:
 - zmodyfikować posiadaną aparaturę w celu umożliwienia śledzenia zarówno saturacji jak i uwalniania gazu,
 - badania należy uzupełnić o pomiary gęstości szkieletu badanych materiałów.

Literatura

- Beamish B.B., Crosdale P.J., 1998: *Instantaneous outbursts in underground coal mines: An overview and association with coal type*, International Journal of Coal Geology, 35.
- Clarkson C.R., Bustin R.M., 1999a: *The effect of pore structure and gas pressure upon the transport properties of coal: a laboratory and modeling study. Isotherms and pore volume distributions*, Fuel 78, 1333-1344.
- Clarkson C.R., Bustin R.M., 1999b: *The effect of pore structure and gas pressure upon the transport properties of coal: a laboratory and modeling study. 2. Adsorption rate modeling*.
- Clarkson C.R., Bustin R.M., 2000: *Binary gas adsorption/desorption isotherms: effect of moisture and coal composition upon carbon dioxide selectivity over methane*, International Journal of Coal Geology, 42, 241-271.
- Clarkson C.R., 1998: *The effect of coal composition, moisture content, and pore volume distribution upon single and binary gas equilibrium and nonequilibrium adsorption: implications for gas content determination*. PhD thesis, The University of British Columbia, Vancouver, Canada.
- Crank J., 1975: *The Mathematics of diffusion*, 2nd ed. Oxford Univ. Press, London. 414 p.
- Crosdale P. J., Basil B. Beamish, 1998: *Marjorie Valix Coalbed methane sorption related to coal Composition*, International Journal of Coal Geology, 35, 147-158.
- Cui R., Bustin M., Dipple G., 2004: *Selective transport of CO₂, CH₄, and N₂ in coals: insights from modeling of experimental gas adsorption data*, Fuel 83, 293-303.
- Gawor M., 1993: *Sorpcja i dyfuzja gazów*, Archiwum Górniczo, Vol. 38, Iss. 3, 217-261.
- Harpalani S., Schraufnagel R.A., 1990a: *Measurement of parameters impacting methane recovery from coal seams*. Int. J. Min. Geol. Eng. 8, 369-384.
- Harpalani S., Schraufnagel R.A., 1990b: *Shrinkage of coal matrix with release of gas and its impact on permeability of coal*. Fuel 69, 551-556.
- Jakubów A., Topolnicki J., Wierzbicki M., 2004: *Uwagi o mechanizmach prowadzących do inicjacji wyrzutu w kopalniach węgla kamiennego*, Geotechnika i Budownictwo Specjalne, XXVIII ZSMG, Zakopane, 661-670.
- Kawęcka J., 1988: *Sorpcja gazów i par a właściwości polskich węgla kamiennych jako układów dyspersyjnych*, Zesz. Nauk. AGH, Chemia, z. 8.
- King G.R., Ertekin T.M., 1989a: *A survey of mathematical models related to methane production from coal seams, Part I. Empirical and equilibrium sorption models*. Proc. 1989 Coalbed Methane Symp. The Univ. of Alabama, Tuscaloosa, p. 125-138.
- King G.R., Ertekin T.M., 1989b: *A survey of mathematical models related to methane production from coal seams, Part II: Nonequilibrium sorption models*. Proc. 1989, Coalbed Methane Symp. The Univ. of Alabama, Tuscaloosa, p. 139-155.
- Lamberson M.N., Bustin R.M., 1993: *Coalbed methane characteristics of gates formation coals, Northeastern British Columbia: effect of maceral composition*. AAPG Bull. 77 (12), 2062-2076.
- Mavor M.J., Owen L.B., Pratt T.J., 1990: *Paper SPE 20728. Presented at the 65th Annual Technical Conference of the Society of Petroleum Engineers*, New Orleans, Louisiana, 23-26 September 1990, p. 1-14.
- Smith D.M., Williams F.L., 19684: *Society of the Petroleum Engineers Journal* 1984; 24: 529.
- Timofiejew D.P., 1967: *Adsprptionskinetik*, Lipsk VEB.
- Topolnicki J., Wierzbicki M., Skoczylas N., 2004: *Wyrzuty skalno-gazowe w świetle badań laboratoryjnych i pomiarów kopalnianych*, Archiwum Górniczo, Vol. 49, s. 99-117.
- 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.

Kinetics of methane desorption from selected coal samples taken from coal seam 409/3 in the Zofiowka coal mine

Abstract

This paper concerns the process of gas emission from the grained absorber with uneven grain size distribution. The attempt was made to estimate the influence of grain size distribution on gas emission kinetics. By means of the formulas quoted in the paper the effective diffusion coefficient can be estimated on the basis of measurement results obtained from the sample containing the grain deposit of known distribution. The method was applied to selected results of gravimetric measurements.

Keywords: desorption kinetics, gravimetric measurement, grain distribution.

Recenzent: Prof. dr hab. inż. *Wacław Dziurzyński*, Instytut Mechaniki Górotworu PAN