Analiza niektórych zjawisk zachodzących w trakcie nieustalonego transportu gazu sorbującego poprzez ośrodek węglowy

JULIUSZ TOPOLNICKI, JACEK SOBCZYK

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

Streszczenie

W pracy zaprezentowano wyniki eksperymentów z filtracją stacjonarną i niestacjonarną CO₂ na próbie węglowej z Zakładu Górniczego "Julia" w Wałbrzychu. Celem pracy był opis właściwości filtracyjnych i sorpcyjnych brykietu węglowego, wykonanego z wybranego rodzaju węgla. Do opisu filtracji wykorzystano dwuparametrowe równanie filtracji Topolnickiego-Wierzbickiego. Opis sorpcji wykonano w oparciu o założenia o liniowej izotermie Henry'ego i równowadze sorpcyjnej w trakcie procesów niestacjonarnych. Uzyskane wyniki doprowadziły do jakościowego i ilościowego określenia parametrów filtracyjnych badanego brykietu. W przypadku właściwości sorpcyjnych podano ich częściowy opis zarówno jakościowy jak i ilościowy.

Niniejsza publikacja podsumowuje pewien etap omawianych prac. Po ich zakończeniu zostanie podany pełny opis procesów sorpcji towarzyszących filtracji niestacjonarnej CO_2 na brykiecie węglowym.

Słowa kluczowe: filtracja, sorpcja, kinetyka sorpcji, węgiel kamienny

Wstęp

Filtracja gazu sorbującego w węglu kamiennym jest procesem złożonym, na który składa się szereg podprocesów:

- 1) przepływ gazu przez ośrodek porowaty,
- 2) sorpcja,
- 3) zmiany temperatury wynikające z:
 - a. samego przepływu,
 - b. sorpcji,
- 4) zmiany pojemności sorpcyjnej wynikające ze zmian temperatury,
- 5) zmiany szkieletu węglowego pod wpływem sorpcji.

W każdej chwili następuje wzajemne przenikanie się wpływów tych podprocesów, co generuje trudno poddający się opisowi stan układu węgiel-gaz. Czynnikiem wprowadzającym dodatkową komplikację jest znaczne zróżnicowanie w budowie i właściwościach fizyko-chemicznych węgla kamiennego nawet w obrębie jednego pokładu.

Wielu badaczy starało się opisać zjawiska towarzyszące filtracji w węglu kamiennym zarówno fenomenologicznie (Lasoń i in., 1987a, 1987b; Lasoń 1990), jak również od strony fizyki wymienionych podprocesów (Czapliński, 1985; Lasoń, 1988; Kawęcka, 1988; Czapliński i Gustkiewicz, 1990; Marecka i Mianowski 1998).

Autorzy tej pracy skupili się na określeniu w możliwie prosty i powtarzalny sposób parametrów filtracyjnych i sorpcyjnych wybranego materiału węglowego kamiennego z Zakładu Górniczego "Julia" w Wałbrzychu na bazie zaproponowanego przez (Topolnicki i Wierzbicki, 2000) modelu filtracji niestacjonarnej.

Model matematyczny

Filtracja gazu niesorbującego

Rozważania przytoczone w tym rozdziale dotyczą przypadku jednowymiarowego, tzn. zakładamy, że ciśnienie w rozpatrywanym obszarze jest funkcją typu P(x,t). Wykorzystywany tu matematyczny model filtracji niestacjonarnej oparty jest na prawie Darcy'ego (Dake, 1978), które stwierdza, że średnia prędkość cząsteczek płynu w ośrodku porowatym c [m/s] jest proporcjonalna do gradientu ciśnienia:

$$c = -k \frac{\partial P(x,t)}{\partial x}, \qquad (1)$$

gdzie:

P – ciśnienie płynu [Pa]

x - położenie [m]

t - czas[s]

k – współczynnik proporcjonalności [m²/Pa · s]

Wydatek objętościowy płynu $q \text{ [m^3/s]}$ płynącego w przestrzeniach porów jest iloczynem średniej prędkości cząsteczek płynu i przekroju czynnego ośrodka dla tego przepływu:

$$q = S\varepsilon c = -S\varepsilon k \frac{\partial P(x,t)}{\partial x}, \qquad (2)$$

gdzie:

S – pole przekroju poprzecznego [m²],

 ε – porowatość ośrodka.

Wydatek molowy Q [mol/s] przepływającego w przestrzeniach porów płynu obliczamy zakładając, że przepływ następuje w pełnym przekroju porów ośrodka (pory są całkowicie wypełnione płynem), a gęstość molowa płynu jest stała i wynosi ρ [mol/m³]:

$$Q = q\rho = -S\varepsilon\rho k \frac{\partial P(x,t)}{\partial x}.$$
(3)

W najprostszym przypadku dla transportu gazu możemy przyjąć, że spełnia on równanie Clapeyrona. Stąd jego gęstość wynosi:

$$\rho_G = \frac{P}{RT} \,. \tag{4}$$

W praktyce pomiarowej (Topolnicki i Wierzbicki, 2000) okazuje się, że model filtracji z zastosowaniem wzoru (4) często nie daje prawidłowego opisu zjawiska. Ujawnia się to szczególnie wtedy, gdy śledzimy filtrację gazu poprzez materiał o małych rozmiarach porów. Zastosowanie poprawek dla gazów rzeczywistych nie rozwiązuje tego problemu.

Przypuszczamy, że gęstość gazu nie może być opisywana wzorem (4) w przypadku, gdy znaczna ilość cząsteczek gazu znajduje się w zasięgu oddziaływania ścianek porów. W tym przypadku prawa gazowe obowiązują wyłącznie w tej części objętości poru, która jest wolna od wpływu oddziaływania ścianek. Możemy więc sądzić, że część substancji gazowej zawartej w porach daje się opisać prawami gazowymi, zaś część stanowi gaz zdegenerowany. Gaz ten podlega oddziaływaniom molekularnym ze ściankami porów.

Równanie stanu gazu zdegenerowanego nie jest znane. Zakładamy, że jego właściwości są zbliżone do właściwości cieczy. Zatem filtrację gazu możemy sprowadzić do specyficznego transportu dwufazowego.

Ciśnienie w obszarze, gdzie zachodzi filtracja jest zmienne. Stąd należy wziąć pod uwagę ewentualne zmiany gęstości płynu wynikające ze zróżnicowania ciśnienia. W przypadku fazy ciekłej możemy uznać, że jej gęstość jest stała, niezależna od ciśnienia. Stąd dla tej fazy wydatek filtracji Q_L [mol/s] jest proporcjonalny do gradientu ciśnienia:

$$Q_L = -S\varepsilon_L \rho_L k_L \frac{\partial P(x,t)}{\partial x}, \qquad (5)$$

gdzie indeks L (Liquid) oznacza, że parametr dotyczy filtracji fazy ciekłej, a porowatość ε_L odnosi się do objętości porów zawierającą fazę ciągłą.

W przypadku fazy gazowej musimy uwzględnić zmiany gęstości gazu ρ_G . Podstawiając (4) do (3) otrzymujemy wydatek dla fazy gazowej Q_G [mol/s]:

$$Q_G = -\frac{S\varepsilon_G k_G}{RT} P(x,t) \frac{\partial P(x,t)}{\partial x} = -\frac{S\varepsilon_G k_G}{2RT} \frac{\partial P^2(x,t)}{\partial x} , \qquad (6)$$

gdzie indeks G (Gas) oznacza, że parametr dotyczy filtracji fazy gazowej, a porowatość ε_G odnosi się do objętości porów zawierającą gaz.

Przyjmujemy, że sumaryczny strumień transportowanej substancji "gazowej" jest sumą wydatków zdefiniowanych wzorami (5) i (6).

$$Q = Q_L + Q_G = -S\left(\varepsilon_L \rho_L k_L \frac{\partial P(x,t)}{\partial x} + \frac{\varepsilon_G k_G}{2RT} \frac{\partial P^2(x,t)}{\partial x}\right) \text{ [mol/s]},\tag{7}$$

W obszarze objętym filtracją gazu rozważmy warstwę o grubości Δx i powierzchni *S* skierowaną prostopadle do strumienia płynu (jak na rys. 1).



Rys. 1. Kinetyka filtracji – bilans gazu przepływającego przez warstwę materiału o powierzchni S

Bilans strumienia wprowadzanego do i wyprowadzanego z warstwy pozwala określić zmiany ilości gazu n w obrębie warstwy. Przyjmujemy, że wartości parametrów: ε_L , ρ_L , k_L , ε_G , k_G nie zależą od ciśnienia, a materiał porowaty jest jednorodny. Ciśnienie jest funkcją położenia. Zatem wymienione parametry nie zależą również od położenia:

$$\frac{\partial \rho_L}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial \varepsilon_L}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial \varepsilon_G}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial k_L}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial k_G}{\partial x} = 0$$
(8)

Uwzględniając (7) i przyjmując założenia (8) otrzymujemy:

$$\frac{\Delta n}{\Delta t} = -\frac{\partial Q}{\partial x} \Delta x = S \Delta x \left(\varepsilon_L \rho_L k_L \frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2} + \frac{\varepsilon_G k_G}{2RT} \frac{\partial^2 P^2(x,t)}{\partial x^2} \right).$$
(9)

Z założeń (8) wynika, że cała zmiana zawartości warstwy wzbogaca fazę gazową. Stąd aby obliczyć zmiany ciśnienia wynikające z naruszenia bilansu gazu w warstwie wystarczy pomnożyć obustronnie równanie (9) przez czynnik:

$$\frac{RT}{S\varepsilon_G \Delta x}$$

gdzie iloczyn $S\varepsilon_G\Delta x$ stanowi objętość zajmowaną przez gaz. Po tej operacji otrzymujemy:

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = \frac{RT\varepsilon_L \rho_L k_L}{\varepsilon_G} \frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2} + \frac{k_G}{2} \frac{\partial^2 P^2(x,t)}{\partial x^2} \,. \tag{10}$$

Równanie (10) opisuje niestacjonarną filtrację gazu niesorbującego przez materiał porowaty. Badania Topolnickiego i Wierzbickiego (Topolnicki, Wierzbicki 2000) potwierdzają przydatność równania (10) do opisu filtracji helu, argonu i azotu poprzez brykiety węglowe. Wyznaczali oni parametry występujące w równaniu (7) bazując na eksperymentach ze stacjonarną filtracją gazów oraz parametry występujące w równaniu (10), w oparciu o eksperymenty z filtracją niestacjonarną. Stwierdzili, że parametry filtracyjne otrzymane obiema metodami są zgodne.

Filtracja gazu sorbującego

Obecność sorpcji w trakcie filtracji narzuca konieczność rozpatrywania gazu w trzech postaciach. Obok gazów wolnego i zdegenerowanego, o których była mowa w poprzednim podrozdziale, również gazu związanego sorpcją. Procesy sorpcji wymagają przetransportowania cząsteczek gazu w głąb systemu mikroporów. Kształtuje to kinetykę sorpcji i kinetykę zmian rozkładu ciśnienia w brykiecie nasycanym gazem.

Najprostszym przypadkiem jest założenie, że sorpcja jest na tyle szybka, że w całym obszarze brykietu zachowana jest równowaga sorpcyjna. Zakładamy ponadto liniowość sorpcji (prawo Henry'ego). Oznacza to, że gęstość sorbatu ρ_s [mol/m] jest proporcjonalna do ciśnienia gazu wolnego:

$$\rho_s = \frac{n_s}{S\Delta x} = HP , \qquad (11)$$

gdzie n_s jest chwilową ilością gazu zasorbowanego w warstwie $S\Delta x$ (z rys. 1). Wtedy równanie (10) przyjmie postać:

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} \left(1 + \frac{RTH}{\varepsilon_G} \right) = \frac{RT}{\varepsilon_G} \left(\varepsilon_L \rho_L k_L \frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2} + \frac{\varepsilon_G k_G}{2RT} \frac{\partial^2 P^2(x,t)}{\partial x^2} \right).$$
(12)

Równania (10) i (12) różnią się czynnikiem $\left(1 + \frac{RTH}{\varepsilon_G}\right)$. Zatem czasoprzestrzenne opisy zatłaczania

gazu sorbującego i niesorbującego będą jakościowo podobne. Pozwala to między innymi na skorzystanie w opracowanej uprzednio procedury numerycznej, wykorzystywanej dla gazów niesorbujących.

Jeśli proces nasycania zachodzi w warunkach braku równowagi sorpcyjnej, należy uwzględnić kinetykę sorpcji. Równowaga sorpcyjna, zakładając liniową izotermę sorpcji, ma miejsce wtedy, gdy spełniona jest zależność (11). Jeśli nie jest ono spełnione, to następuje sorpcja lub desorpcja gazu z prędkością proporcjonalną do odchylenia od stanu równowagi:

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = C(HP(x,t) - \rho_s), \qquad (13)$$

gdzie $C[t^{-1}]$ jest współczynnikiem proporcjonalności. Biorąc pod uwagę równania (9) i (13) otrzymujemy równanie dynamicznej filtracji gazu, połączonej z procesami sorbcji i desorpcji:

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} + \frac{RT}{\varepsilon_G} C \left(HP(x,t) - \rho_s \right) = \frac{RT}{\varepsilon_G} \left(\varepsilon_L \rho_L k_L \frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2} + \frac{\varepsilon_G k_G}{2RT} \frac{\partial^2 P^2(x,t)}{\partial x^2} \right).$$
(14)

Równanie (14) opisuje przebieg połączonych procesów sorpcji i filtracji, przy założeniu liniowej izotermy Henry'ego. W przypadku, gdy obowiązuje inny typ izotermy, należy odpowiednio zmienić równania (12) i (14) dla określonego typu izotermy. W szczególności można zastosować przybliżenie izotermy linią łamaną, co pozwala na stosowanie równań dla kolejnych prostoliniowych fragmentów izotermy.

Równania (10), (12) i (14) opisują procesy filtracji i filtracji połączonej z sorpcją. Niestety żadne z nich nie posiada rozwiązania analitycznego, natomiast dają się rozwiązywać metodami numerycznymi.

Stanowisko pomiarowe

Wykonano stanowisko pomiarowe, którego schemat przedstawiono na rys. 2. Składa się ono z następujących elementów funkcjonalnych:

- sztywnej, stalowej rury (wymiary wewnętrzne: średnica φ = 96.4 mm, długość L = 300 mm), zaopatrzonej w manometry (zamontowane w regularnych odległościach na pobocznicy rury) oraz zakończonej z obu stron stalowymi deklami; będzie w dalszej części pracy określana jako rura wyrzutowa,
- brykietu węglowego, uformowanego wewnątrz rury wyrzutowej,
- instalacji gazowej zawierającej:
 - butlę o pojemności 5.05 dm³ wypełnioną gazem pod ciśnieniem początkowym około 3 MPa,
 - pompę próżniową,
 - · układ stabilizacji ciśnienia,
 - system zaworów,
- układu pomiarowego, w skład którego wchodzą: manometry, termometry, zasilacz oraz komputer PC z kartą przetwornikową ADC¹.



Rys. 2. Schemat stanowiska pomiarowego. Oznaczenia: B1 – butla z gazem, Z1-Z5 – zawory, ZT – zawór dławiący, K – stalowa kapilara, T1-T3 – termometry, P1-P12 – manometry, PR – manometr różnicowy, USC – układ stabilizacji ciśnienia

Stanowisko to zostało wykonane tak, aby wydatki gazu przez nieszczelności instalacji gazowej były co najmniej rząd wielkości mniejsze od najniższych wydatków, mierzonych w trakcie eksperymentu.

Wykonanie brykietu

Brykiet węglowy uformowano we wnętrzu rury wyrzutowej Celem tej części prac było uzyskanie brykietu węglowego o porowatości zbliżonej do porowatości węgla pokładowego oraz możliwie jednorodnego. Przeszkodą w uzyskaniu brykietu o takich właściwościach jest tarcie materiału węglowego o pobocznicę rury w trakcie formowania brykietu (Wierzbicki, 2003). Tarcie to jest na tyle silne, że skutecznie zapobiega uzyskaniu jednorodnego rozkładu gęstości w otrzymanym brykiecie.

Aby zminimalizować wpływ tarcia brykiet węglowy uformowano z pięciu fragmentów. Na wykonanie każdego z nich składały się następujące czynności:

- odważenie 460 g zmielonego węgla przesianego sitem o oczku 0.2 mm (aby naciskiem około 170 MPa, w rurze o średnicy 94.6 mm uzyskać brykiet o długości 50-60 mm),
- umieszczenie węgla w rurze wyrzutowej i wstępne zagęszczenie go naciskiem 55 MPa,
- 12 cykli prasowania naciskiem od 0.1 do 170 MPa za pomocą prasy sztywnej Instron-Wolpert Ltd. (rys. 3).

Po wykonaniu pierwszego fragmentu brykietu przesunięto go na środek rury wyrzutowej. Pozostałe 4 fragmenty wykonywano naprzemiennie po obu stronach pierwszego. Tą techniką uzyskano brykiet węglowy o długości 258 mm, masie 2.3 kg i średniej porowatości 10.2%. We wcześniejszych badaniach stosowano brykiety o porowatości nie niższej niż 16% (Wierzbicki, 2003).

¹ Dokładny opis wykorzystanego stanowiska pomiarowego będzie tematem oddzielnej publikacji.



Rys. 3. Zapis cyklicznego obciążania i odciążania fragmentu brykietu za pomocą prasy Instron-Wolpert Ltd. Wykres a) obrazuje pełny przebieg eksperymentu, natomiast wykres b) zawiera powiększony fragment pierwszego, uwidoczniający wpływ kolejnych cykli obciążania na położenie tłoka, a więc również na długość brykietu

Uwzględniając sposób formowania brykietu należy spodziewać się rozkładu porowatości zaprezentowanego w sposób schematyczny na rys. 4.





Wyniki pomiarów

Filtracja stacjonarna

Jak już wspomniano we wstępie filtracja dwutlenku węgla przez brykiet węglowy jest zjawiskiem, który trudno poddaje się opisowi matematycznemu. Wynika to prawdopodobnie ze znacznej dynamiki procesów, których wpływy w każdej chwili czasu wzajemnie znoszą się lub sumują, utrudniając tym samym ich analizę.

Dlatego pierwszym etapem na drodze do określenia parametrów filtracyjnych i sorpcyjnych badanego brykietu węglowego były pomiary filtracji stacjonarnej.

W trakcie filtracji stacjonarnej przestrzenno-czasowy rozkład ciśnienia w brykiecie jest niezmienny. Przez każdy przekrój brykietu przepływa taki sam strumień gazu. Eksperymenty z filtracją stacjonarną polegały na pomiarach rozkładów ciśnienia i wydatków.

Przed rozpoczęciem eksperymentów z brykietu odpompowano obecny w nim gaz, zarówno wolny, jak i zasorbowany. Następnie do czoła brykietu doprowadzano gaz pod ciśnieniem 0.63 MPa (9 eksperymentów) oraz 0.97 MPa (11 eksperymentów). Gaz odprowadzany był do otoczenia poprzez zawór tłumiący oraz kapilarę pomiarową. Ciśnienie na drugim końcu brykietu ustalało się w zależności od ustawienia zaworu tłumiącego, w granicach odpowiednio 0.11-0.54 MPa oraz 0.11-0.84 MPa.

Rozkład ciśnienia wzdłuż brykietu, mierzony za pomocą zestawu manometrów półprzewodnikowych, rejestrowano łącznie z informacją o temperaturach przed czołem i na końcu brykietu. Miarą wydatku gazu

wypływającego z rury była różnica ciśnień powstająca na końcach stalowej kapilary. Kapilara ta została uprzednio wycechowana. Stwierdzono liniową zależność pomiędzy wydatkiem gazu przepływającego przez kapilarę a różnicą ciśnień wywołaną tym przepływem.

Kolejny eksperyment, po zmianie nastawy zaworu tłumiącego, trwał do momentu, w którym ustaliły się zarówno wydatek gazu jak i rozkład ciśnień. Ilustracją bezpośrednich rezultatów tych eksperymentów są wykresy zamieszczone na rys. 5.



Rys. 5. Zarejestrowane rozkłady ciśnień wraz z odpowiadającymi im wydatkami (w legendzie, w mol/s) w funkcji położenia wewnątrz brykietu

W celu znalezienia wartości parametrów filtracyjnych w oparciu o wzór (3) zdefiniowano współczynnik K [mol.m/Pa.s]:

$$K = S\varepsilon\rho k = \frac{-Q}{\frac{\partial P(x,t)}{\partial x}}.$$
(15)

Okazuje się, że dla ustalonego miejsca brykietu zależność zmian wartości *K* od ciśnienia jest liniowa. Zależność ta dla czterech wybranych miejsc w brykiecie została pokazana na rys. 6. Zatem:

$$K(P) = 2K_1 P + K_0 . (16)$$

gdzie:

 $2K_1$ – nachylenie prostej [mol·m/Pa²·s], K_0 – wyraz wolny [mol·m/Pa·s].

Spostrzeżenie to prowadzi wprost do dwuparametrowego modelu filtracji (7), ponieważ podstawiając (16) do (3) otrzymujemy po prostych przekształceniach:

$$Q = -\left(K_1 \frac{\partial P^2(x,t)}{\partial x} + K_0 \frac{\partial P(x,t)}{\partial x}\right) \text{ [mol/s]}.$$
(17)

Z równania (17) wynika, że aby określić właściwości filtracyjne brykietu wystarczy podać wartości współczynników: K_1 i K_0 .

Na kolejnym rysunku (rys. 7) pokazano zależność współczynników K_1 i K_0 w funkcji położenia. Występowanie takiej zależności jest rezultatem wyłącznie niejednorodności brykietu, a nie właściwością fizyczną procesu filtracji.



Rys. 6. Wykres zależności K(P) obliczonych w punktach zamocowania manometrów (w legendzie podano ich położenia w metrach). W celu utrzymania czytelności na wykresie zaprezentowano znalezione zależności tylko dla czterech kolejnych manometrów. Pozostałe wykazują podobny charakter

Zmiany wartości współczynników K_1 i K_0 są znaczne. Jak wynika z pracy (Wierzbicki, 2003) zależność pomiędzy porowatością i przepuszczalnością jest silna i ma charakter wykładniczy. Na tej podstawie można oszacować, że zaobserwowane zmiany współczynników K_1 i K_0 mogą wynikać ze wzrostu porowatości na brzegach brykietu o około 3%.



Rys. 7. Wykresy zależności $K_1(x)$ (wykres a) oraz $K_0(x)$ (wykres b)

Filtracja niestacjonarna

Filtrację niestacjonarną badano mierząc zmiany rozkładu ciśnienia gazu we wnętrzu brykietu węglowego podczas nasycania go dwutlenkiem węgla. Eksperymenty przeprowadzono wykorzystując fragment stanowiska pomiarowego, przedstawiony schematycznie na rys. 8.

Przed rozpoczęciem nasycania brykiet został starannie odpompowany. Startowe ciśnienia w obrębie brykietu nie przekraczały 0.006 MPa (ciśnienie absolutne). W trakcie nasycania gaz pod ciśnieniem początkowym ok. 3 MPa pobierany był z butli B1 o pojemności 5.05 dm³. Ciśnienie gazu podawanego na czoło brykietu było stabilizowane na poziomie 0.97 MPa przy pomocy układu stabilizacji ciśnienia (USC). W trakcie eksperymentu prowadzono ciągły zapis ciśnień zarówno na pobocznicy brykietu (manometry P2-P10),



Rys. 8. Schematyczny rysunek fragmentu stanowiska pomiarowego, przeznaczonego do badań zjawisk związanych z filtracją niestacjonarną

jak również w komorach przed (P1) i za brykietem (P11) oraz ciśnienia w butli B1 (manometr P12). Równocześnie prowadzono zapis zmian temperatury w komorach przed i za brykietem oraz temperatury gazu w butli B1. Rejestracja ciśnień i temperatur prowadzona była z częstotliwością 0.1 Hz. Wybór tej częstotliwości próbkowania był rezultatem kompromisu pomiędzy koniecznością zarejestrowania stosunkowo szybkich zmian, jakie zachodzą w pierwszych minutach procesu oraz koniecznością ciągłej rejestracji zjawiska przez okres wielu godzin.

Rejestracja zmian ciśnienia i temperatury w butli B1 pozwalała określić ilość gazu doprowadzonego do wnętrza rury wyrzutowej jako funkcję czasu.

Po otwarciu zaworu Z1 następował gwałtowny przepływ gazu do opróżnionej uprzednio komory V_1 przed czołem brykietu, zatem w początkowej fazie proces nie może być uznawany za izotermiczny. W wyniku tego kontrolę nad bilansem gazu doprowadzanego do brykietu zyskujemy w około 30 s po rozpoczęciu eksperymentu. Drugi koniec rury wyrzutowej pozostawał zamknięty przez cały czas trwania eksperymentu.

Aby porównać proces nasączania brykietu gazem sorbującym i niesorbującym przeprowadzono 2 eksperymenty, jeden z zastosowaniem dwutlenku węgla, a drugi z argonem, który uważamy za gaz praktycznie niesorbujący. Ilustracją surowych wyników obu tych eksperymentów są wykresy przedstawione na rys. 9. Oba te wykresy obrazują zmiany ciśnienia rejestrowane przez manometry zamontowane na pobocznicy brykietu do momentu wyrównania ciśnień w całej objętości brykietu.

Przebiegi nasycania w obu przypadkach różnią się znacząco, zwłaszcza w początkowym okresie trwania eksperymentów. W oparciu o równanie (12) prowadzi do wniosku, że nasycanie brykietu dwutlenkiem węgla jest procesem zachodzącym w warunkach braku równowagi sorpcyjnej.

Dwutlenek węgla jest gazem, który silnie sorbuje w brykiecie węglowym. Dlatego w rozważaniach dotyczących filtracji niestacjonarnej, obok transportu gazu przez ośrodek porowaty należy uwzględnić również sorpcję i zjawiska jej towarzyszące.

Wstępna analiza polegała na zbilansowaniu gazu przepływającego przez układ pomiarowy w trakcie trwania eksperymentu. Porównując ciśnienia w układzie doprowadzającym gaz do rury wyrzutowej oraz ciśnienia wskazywane przez manometry zamontowane na rurze wyrzutowej, określono ilość moli CO₂ n, jaka wpłynęła do wnętrza brykietu węglowego w danym momencie czasu oraz jaka jego część uległa zasorbowaniu n_z , a jaka pozostała w stanie wolnym n_w :

$$n_z = n - n_w ,$$

Wyniki tego bilansowania przedstawiono w postaci wykresu na rys. 10. Daje ono ogólne wrażenie na temat dynamiki sorpcji i filtracji w badanym brykiecie.

Analiza lokalnych stężeń gazu zasorbowanego wymaga przejścia od przebiegów czasowych ciśnienia do jego rozkładów przestrzennych. Na rys. 11 zaprezentowano szereg takich rozkładów dla kilku wybranych momentach czasu. Momenty te (w godzinach) są odnotowane w legendzie wykresu.

Zajmijmy się najpierw obserwacjami w pierwszych trzech godzinach eksperymentu. W tym czasie brak wyraźnych zmian ciśnienia na końcu brykietu. Oznacza to, że obserwowany proces nasycania jest ograniczony do czołowej części brykietu. Przypomina to proces jaki zachodziłby w półnieskończonym brykiecie.

Bliżej czoła brykietu mamy strefę gdzie notujemy wysokie gradienty ciśnienia, którą będziemy określać słowem strefa. Zasięg strefy narasta w miarę upływu czasu. W obrębie strefy, w miarę oddalania się od czoła brykietu ciśnienie opada monotonicznie a gradient ciśnienia rośnie. Strefa kończy się w miejscu, gdzie ciśnienia opada do wartości około 0.03 MPa. Poza strefą ciśnie maleje od 0.03 do 0 MPa, a jego rozkład daje się satysfakcjonująco opisać malejącą funkcją liniową. Przyjmujemy, że transport i sorpcja



Rys. 9. Zarejestrowane przebiegi czasowe ciśnienia wewnątrz brykietu węglowego podczas procesów nasycania go argonem (a) i dwutlenkiem węgla (b). Poszczególne linie odpowiadają informacjom zbieranym z kolejnych manometrów, których położenia w metrach podano w legendzie



Rys. 10. Wykresy ilości CO2 wpływającego do brykietu węglowego: całkowitego, wolnego i zasorbowanego w funkcji czasu



Rys. 11. Rozkłady przestrzenne ciśnienia wewnątrz brykietu w dziesięciu wybranych chwilach czasowych. Punkty pomiarowe zostały zarejestrowane w eksperymencie, natomiast krzywe łączące punkty mają charakter tylko poglądowy. W legendzie podano czasy w godzinach odpowiadające poszczególnym rozkładom

gazu zachodzi głównie w obrebie strefy. Poza jej granicą przedostają się jedynie szczątkowe ilości gazu, wywołujące niewielkie wzrosty ciśnienia.

Położenie granicy strefy można z pewnym przybliżeniem utożsamić z położeniem piku krzywej dP/dt. Na rys. 12 pokazano wykres obrazujący zmiany dP/dt w miarę upływu czasu, notowane przez parę kolejnych manometerów. Biorąc pod uwagę rozmieszczenie manometrów i momenty w których pojawia się pik dP/dt można wyznaczyć szybkość postępu strefy w głąb brykietu węglowego. Znalezioną zależność x(t) przedstawiono na rys. 13.



Rys. 12. Na rysunku przedstawiono przebiegi czasowe funkcji *dP/dt* dla pierwszych sześciu manometrów znajdujących się w obrębie brykietu. W legendzie podano ich położenia w metrach. Ze względu na szybko rosnące szerokości połówkowe kolejnych pików oraz malejące ich wysokości skalę wykresu dobrano tak, aby był on możliwie czytelny

Zaprezentowana na rys. 13 zależność ma charakter potęgowy. Do punktów pomiarowych dopasowaną krzywą według wzoru:

$$x = A_1(t - A_2)^{A_3},$$

$$A_1 = 0.12264 \pm 0.00079,$$

$$A_2 = 0.00867 \pm 0.00176,$$

$$A_3 = 0.4307 \pm 0.00806,$$

gdzie przez A_1 [m/s], A_2 [s], A_3 oznaczono parametry dopasowania.



Rys. 13. Zależność położenia piku krzywej dP/dt w funkcji czasu

Wyznaczenie tempa przesuwania się granicy strefy pozwala, w danej chwili czasu, wyznaczyć objętość brykietu, jaką strefa objęła swoim zasięgiem. Natomiast znajomość ilości gazu, jaka uległa sorpcji do tej chwili (rys. 10) umożliwia wyznaczenie średniego stężenia gazu zasorbowanego w strefie. Na rys. 14 przedstawiono tą zależność w funkcji czasu.

Z wykresu na rys. 14 wynika, że średnie stężenie gazu zasorbowanego w obrębie strefy na początku trwania eksperymentu gwałtownie rośnie, a następnie zaczyna się ustalać na poziomie około 440 mol/m³. Przy czym przy obliczaniu objętości brykietu oszacowaną ją z góry, tzn. liczono objętość walca o średnicy $\phi = 96.4$ mm oraz tworzącej równej co do wartości zasięgowi wpływu strefy. Gdyby sposób tego szacowania poprawić, to średnie stężenie gazu zasorbowanego w obrębie strefy osiągałoby wartość docelową jeszcze szybciej.

Dla sprawdzenia przydatności równania (12) do opisu procesu nasycania brykietu rozwiązano to równanie dla warunków początkowo-brzegowych odpowiednich dla przeprowadzonego eksperymentu. Do rozwiązania równania (12) konieczne jest ponadto zdefiniowanie współczynników filtracji oraz izotermy sorpcji. Na podstawie badań filtracji stacjonarnej okazało się, że w przypadku badanego brykietu współczynniki filtracji $k_L(x)$ i $k_G(x)$ są zależne od położenia. Zależność ta została uwzględniona w procedurze rozwiązywania równania (12).



Rys. 14. Zależność średniego stężenia gazu zasorbowanego w strefie w funkcji czasu

Kształt izotermy sorpcji wykorzystanego węgla względem CO_2 jest pokazany na rys. 15. W trakcie eksperymentów ciśnienia zmieniały się w przedziale od 0 do 1 MPa. W procedurze rozwiązywania równania (12) kształt izotermy sorpcji przybliżono łamaną, złożoną z dwóch odcinków. Porównanie rezultatów obliczeń numerycznych i wyników eksperymentu przedstawione jest na rys. 16.

Liniami ciągłymi zaznaczono na rys. 16 przebiegi czasowe ciśnienia zarejestrowane w trakcie eksperymentu, natomiast liniami przerywanymi – wyznaczone numerycznie. Zgodność obu rezultatów jest



Rys. 15. Kształt izoterm sorpcji i desorpcji typowego węgla względem CO₂



Rys. 16. Porównanie rezultatów obliczeń numerycznych (linie przerywane) i wyników eksperymentu (linie ciągłe) – filtracja niestacjonarna

zadawalająca. Wśród potencjalnych przyczyn odstępstw obu rezultatów, które są szczególnie widoczne dla pierwszych dwóch godzin można wymienić:

- nieadekwatność izotermy sorpcji,
- nieadekwatność założenia o równowadze sorpcyjnej w całym obszarze brykietu,
- możliwe odstępstwa od dwuparametrowego modelu filtracji (wzór (7)) w warunkach wysokich gradientów ciśnienia, jakie występują na początku procesu,
- nieuwzględnienie zmian temperaturowych, związanych z sorpcją gazu.

Porównanie przestrzennych rozkładów ciśnienia porowego w brykiecie, wyznaczonych na podstawie symulacji i eksperymentu zostało przedstawione na rys. 17. Jakościowo odpowiednie rozkłady uzyskane obiema metodami są podobne. Zastały one jednak wykonane dla różnych momentów czasowych i ich zbieżność ilościowa jest gorsza od zbieżności przebiegów czasowych, przedstawionych na rys. 16.



Rys. 17. Porównanie przestrzennych rozkładów ciśnienia porowego w brykiecie wyznaczonych na podstawie symulacji (a) i eksperymentu (b)

Podsumowanie i wnioski

Uzyskano brykiet o porowatości zbliżonej do porowatości węgla pokładowego. Oceniamy, że zmiany porowatości na całej długości brykietu wynoszą około 3%, przy czym są największe na jego końcach. Wynika to z faktu, iż końce brykietu nie są niczym podparte, przez co brykiet jest tam częściowo odprężony.

Wpływ zmian porowatości brykietu na przebieg procesu filtracji można zaobserwować na przykład na rozkładach ciśnień w filtracji stacjonarnej. Wzrost porowatości na końcach brykietu skutkuje tam niższym gradientem ciśnienia w porównaniu ze środkową częścią brykietu. Znajduje to swoje odbicie w wartościach współczynników filtracji, których zależność od położenia została przedstawiona na rys. 7.

Analiza danych eksperymentalnych z filtracji stacjonarnej potwierdziła, że dwuparametrowy model Topolnickiego-Wierzbickiego dobrze opisuje przebieg filtracji stacjonarnej CO_2 na brykiecie węglowym. Uwzględnienie znalezionej eksperymentalnie liniowej zależności K(P) we wzorze (3) doprowadziło wprost do zależności opisanej wzorem (17), która jakościowo jest tożsama z modelem Topolnickiego-Wierzbickiego (wzór (7)).

Na podstawie wyników eksperymentów z filtracją stacjonarną oraz biorąc pod uwagę wzory (3) i (15) można wyciągnąć wniosek, że współczynniki k_G i k_L w tych eksperymentach nie zależały od ilości gazu zasorbowanego.

Na poparcie tej tezy można przeprowadzić następujące rozumowanie.

Wydatek filtracji jest proporcjonalny do iloczynu gęstości płynu i średniej prędkości jego cząsteczek. Zależność gęstości gazu od ciśnienia jest liniowa (4). Współczynnik k w równaniu (3) określa związek pomiędzy gradientem ciśnienia i średnią prędkością cząsteczek płynu (prawo Darcy'ego). Przyjmijmy, że współczynnik k zależy liniowo od ilości zasorbowanego gazu. Jest to równoważne z założeniem o liniowej zależności współczynnika k od ciśnienia gazu wolnego w stanie równowagi sorpcyjnej. W tej sytuacji współczynnik K (równanie (15)) powinien być proporcjonalny do kwadratu ciśnienia gazu wolnego. Jednakże zależność ta jest liniowa, co widać na (rys. 6). Świadczy to przeciwko tezie o wpływie gazu zasorbowanego na współczynniki filtracji.

Ostatnie spostrzeżenie prowadzi również do wniosku, że sorpcja nie powoduje takich zmian mechanicznych w brykiecie, które byłyby widoczne z punktu widzenia transportu gazu. Prawdopodobnie więc nie występuje tu "puchnięcie" materiału węglowego obserwowane w sytuacji, kiedy nie jest on ograniczony ściankami naczynia.

Jeśli sorpcja nie wpływa na współczynniki filtracji w procesach stacjonarnych, to, pomijając efekty termiczne, nie powinna również wpływać na nie w procesach niestacjonarnych.

Porównano rezultaty rozwiązania równania (12) z wynikami eksperymentu. Równanie (12) rozwiązano numerycznie przy warunkach początkowo-brzegowych zgodnych z warunkami eksperymentów z filtracją niestacjonarną, przyjmując współczynniki filtracji wyznaczone na podstawie eksperymentów z filtracją stacjonarną. Izotermę sorpcji przybliżono dwoma odcinkami. Rezultaty porównania przedstawione na rys. 16 i rys. 17 wykazują zadawalającą zbieżność rozwiązania numerycznego i wyników eksperymentalnych.

Literatura

- Czapliński A., Gustkiewicz J., 1990: Sorpcyjne naprężenia i odkształcenia w węglu (w:) Górotwór jako ośrodek wielofazowy – wyrzuty skalno-gazowe, t. II, pod red. J. Litwiniszyna, Wyd. AGH- IMG PAN, Kraków.
- Czapliński A., Lasoń M., 1985: Sorpcja dwutlenku węgla przy wysokich ciśnieniach na węglach kamiennych o różnym stopniu metamorfizmu. Arch. Górn. t. X, z. 1.
- Dake L.P., 1978: Fundamentals of Reservoir Engineering, Elsevier Scientific Pub Co (January 1978).
- Kawęcka J., 1988: Kinetyka sorpcji i dyfuzji. Chemia. Zeszyty Naukowe AGH, vol. 8, No 1212, s. 115-141.
- Lasoń M., 1990: Praca desorpcji i ekspansji gazu w układzie węgiel kamienny CO₂ (w:) Górotwór jako ośrodek wielofazowy wyrzuty skalno-gazowe, t. II pod red. J. Litwiniszyna, Wyd. AGH-IMG PAN, Kraków.
- Lasoń M., Nessler-Wrobel A., Czepirski L., Hołda S., 1987a: Zagadnienie analitycznego opisu wysokociśnieniowych izoterm sorpcji CO₂ na węglach kamiennych. Izosteryczne ciepło sorpcji. Zesz. Nauk. AGH, Chemia z. 4, nr 1124.
- Lasoń M., Nodzeński A., Chudzik W., 1987b: Kinetyka desorpcji metanu z węgli kamiennych pochodzących z kopalń węgierskich (opracowanie). Sprawozdanie roczne z prac w temacie: Badania kinetyki desorpcji CO₂ z węgli kamiennych, s. 39. Program CPBP 03.06.1987 r.
- Lasoń M., 1988: Powierzchnia właściwa materiałów porowatych, Zesz. Nauk. AGH 1212, Chemia, 8, s. 11.
- Marecka A., Mianowski A., 1998: *Kinetics of CO₂ and CH₄ sorption on high rank coal at ambient temperatures*, Fuel, Vol. 77, No. 14.
- Topolnicki J., Wierzbicki M., 2000: Phenomenological Description of Gas Seepage in Coal Briquettes, Bulletin of the Polish Academy of Sciences Earth Sciences, vol. 48, no. I, s. 63-76.
- Wierzbicki M., 2003: Zmiany stanu naprężenia i wytężenia materiału w trakcie prowokowania i inicjacji laboratoryjnego wyrzutu skalno-gazowego, Prace Instytutu Mechaniki Górotworu, Rozprawy i Monografie, Kraków.

Some effects during the non-stationary gas seepage through the coal material in presence of sorption

Abstract

Summary: Some results of experiments with the stationary and non-stationary seepage of CO_2 through the coal material. Presence of the sorption and desorption processes was taken into account. Equation of non-stationary seepage proposed by the authors was applied to interpretation of the experimental data. Acceptable agreement was achieved.

Keywords: seepage, sorption, sorption kinetics, coal

Recenzent: Doc. dr. hab. Marek Gawor, Instytut Mechaniki Górtotworu PAN