

Andrzej WIŚNIEWSKI
Joachim JAWOREK

WPLYW NAWILŻANIA NA PROCES DESORPCJI METANU Z WĘGLA

Streszczenie. W artykule przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych nad szybkością i ilością desorbującego metanu z węgla o granulacji 0,5 + 1,0 mm i 2,0 + 2,5 mm. Dokonano porównań ilości desorbującego metanu w czasie z węgla suchego, zwilżonego wodą oraz wodnymi roztworami kilku środków powierzchniowo-czynnych. Na podstawie wykonanych badań wykazano, że przebadane środki zmniejszające napięcie powierzchniowe są bardzo skuteczne przy ograniczeniu ilości wydzielanego metanu z węgla. Ograniczenie to jest najsilniejsze w pierwszych minutach po rozpoczęciu procesu desorpcji i stopniowo maleje a po około 2 dobach ilość metanu wydzielonego z węgla nawilżonego jest równa ilości wydzielonej z węgla suchego.

1. WSTĘP

Nawilżanie calizny skał lub węgla przez wtłaczanie wody pod ciśnieniem stosowane było jako środek zwalczania zapylenia już pod koniec ubiegłego stulecia. Natomiast wtłaczanie wody pod kątem regulacji wydzielania się gazu ze złoża zaczęto stosować w latach 1950 ÷ 60 [8]. Obok lepszego poznania mechanizmów związanych z regulacją procesu desorpcji metanu z węgla istotnym problemem jest opracowanie środków mających na celu lepsze zwilżanie węgla, a tym samym obniżenie szybkości i ilości wydzielającego się metanu do wyrobisk górniczych.

W artykule podano wyniki badań laboratoryjnych, których celem było poznanie zjawiska desorpcji metanu z węgla o różnym stopniu zwilżenia. Badania miały na celu porównanie szybkości desorpcji metanu z węgla zwilżonego wodą oraz wodnymi roztworami różnych środków powierzchniowo-czynnych.

2. NIEKTÓRE CZYNNIKI WPLYWAJĄCE NA ZJAWISKA GAZOWE ZACHODZĄCE W UKŁADZIE "METAN-WĘGIEL-WODA"

W praktyce, aby określić stopień nasycenia węgla gazem operuje się pojęciem tzw. gazonośności (metanonośności) definiowanej jako ilość m^3 gazu (metanu), która zawarta jest w 1 tonie czystej substancji węglowej. Na metanonośność całkowitą składa się metanonośność desorbowalna i metanonośność resztkowa. Metanonośność desorbowalna odpowiada ilości metanu uwol-

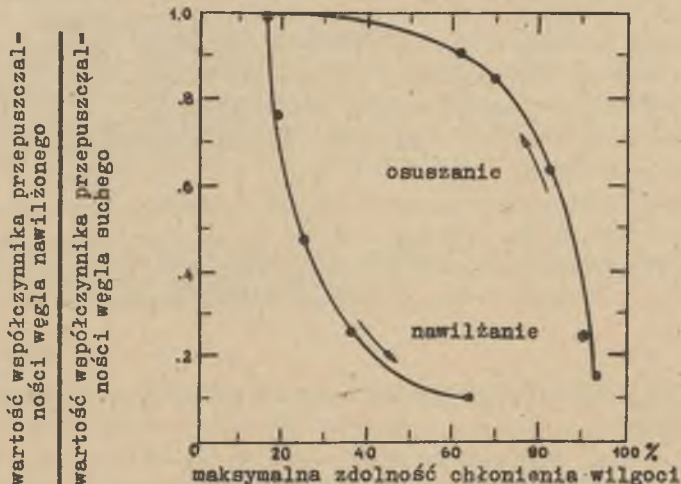
nionego z węgla przy obniżeniu ciśnienia metanu do ciśnienia końcowego, równego 1 at ($0,0981 \text{ MN/m}^2$).

Metanowość robót węglowych i metanonośność pokładów węgla zależą w głównej mierze od własności sorpcyjnych i porowatości węgla oraz współdziałających czynników. Tzw. gazowa pojemność węgla definiowana jest jako całkowita ilość gazu sorbowanego i wolnego, która w danych warunkach znajduje się w węglu. Związana jest ona z szeregiem czynników, z których najważniejsze to:

- pojemność sorpcyjna i związana z nią powierzchnia wewnętrzna węgla,
- objętość gazu wolnego, determinowana między innymi porowatością skał czy węgla,
- ciśnienie gazu,
- temperatura,
- stopień metamorfizmu węgla,
- wilgotność,
- rodzaj gazu,
- filtracja związana z przepuszczalnością ośrodka i szczelinowatością,
- dyfuzja,
- ciśnienie panujące w górotworze.

Poglądy na wielkość wpływu poszczególnych czynników na gazową pojemność węgla przedstawione są w szeregu publikacjach i opracowaniach [2,6,7].

Mając na uwadze wilgotność, stwierdza się, że wilgotność węgla zmniejsza ich zdolności sorpcyjne. Zwiększenie wilgoci powoduje także znaczne obniżenie przepuszczalności węgla dla gazu.



Rys. 1. Krzywa względnej przepuszczalności węgla dla gazu w zależności od stopnia nasycenia wodą [5]

Wzrost wilgotności próbki węgla do 50% jej zdolności chłonięcia wody obniża przepuszczalność węgla dla gazu ponad pięciokrotnie [5] (rys. 1).

3. METODYKA BADAŃ LABORATORYJNYCH

Badania laboratoryjne wykonano dla węgla nr 1, o granulacji 0,5±1,0 mm oraz węgla nr 2 o granulacji 2,0±2,5 mm.

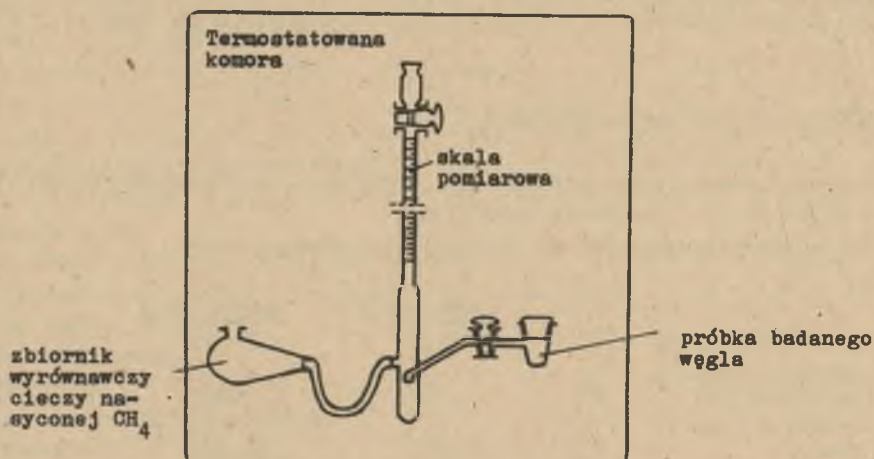
Węgłe charakteryzowały się następującymi własnościami.

		<u>węgiel nr 1</u>	<u>węgiel nr 2</u>
zawartość popiołu	A ^a	9,73%	6,30%
zawartość wilgoci higroskopijnej	W ^h	1,26%	1,40%
zawartość części lotnych	V ^a	25,26%	26,24%

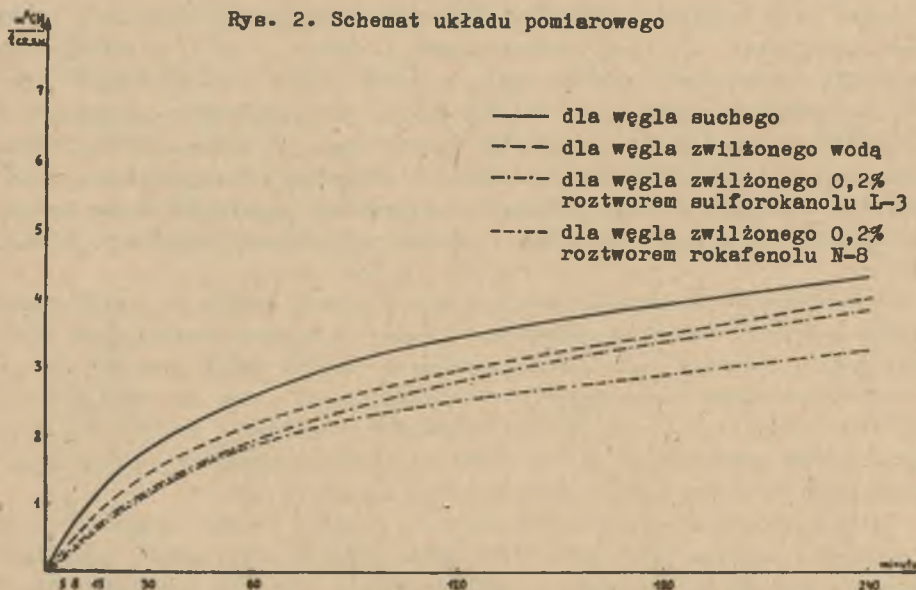
Węgłe te pochodziły z pokładów o dużej metanonośności naturalnej i są charakterystyczne dla węgla występujących na terenie silnie metanowych kopalń ROW. Przygotowanie próbek węgla do badań polegało w pierwszym etapie na stworzeniu warunków do sorpcji metanu na odgazowanym uprzednio w warunkach wysokiej próżni (rzędu 10^{-5} bara) węgla. W tym celu węgiel umieszczono w specjalnych wysokociśnieniowych naczyniach, zaopatrzonych w manometry. Ciśnienie metanu, panujące w naczyniach, regulowano w ten sposób, aby uzyskać każdorazowo ciśnienie równowagi sorpcyjnej wynoszące 11×10^5 $[\text{N/m}^2]$.

Pomiar desorpcji rozpoczynano po minimum trzech dobach od chwili napełnienia naczynia. Węgiel po wysypaniu z naczynia wysokociśnieniowego zwilżano wodą lub wodnym roztworem przebadanych środków zmieniających napięcie powierzchniowe (detergentów). Wydzielający się metan zbierano w eudiometrze w specjalnie do tego celu przystosowanym układzie pomiarowym, notując objętość wydzielanego metanu w czasie (próba izobaryczna). Uproszczony schemat pomiarowy układu przedstawiony został na rys. 2.

Celem dokonania analizy porównawczej z ilością metanu wydzielającego się z węgla suchego (o wilgotności higroskopijnej) w opisanym uprzednio układzie pomiarowym w ten sam sposób dokonywano odczytów objętości wydzielającego się metanu z próbek węgla niezwilżonego żadnym ze stosowanych środków. Czas przygotowania próby (tzn. czas potrzebny na umieszczenie próbki węgla w układzie pomiarowym) wynosił tyle samo, jak przy pomiarach desorbometrycznych - czyli 2 minuty. Przygotowanie prób, jak i wszystkie cykle pomiarowe odbywały się w termostatowanej komorze. Wyeliminowano w ten sposób oddziaływanie temperatury na procesy sorpcji i desorpcji.



Rys. 2. Schemat układu pomiarowego

Rys. 3. Krzywe desorpcji metanu z węgla nr 1 o granulacji $0,5 + 1,0$ mm

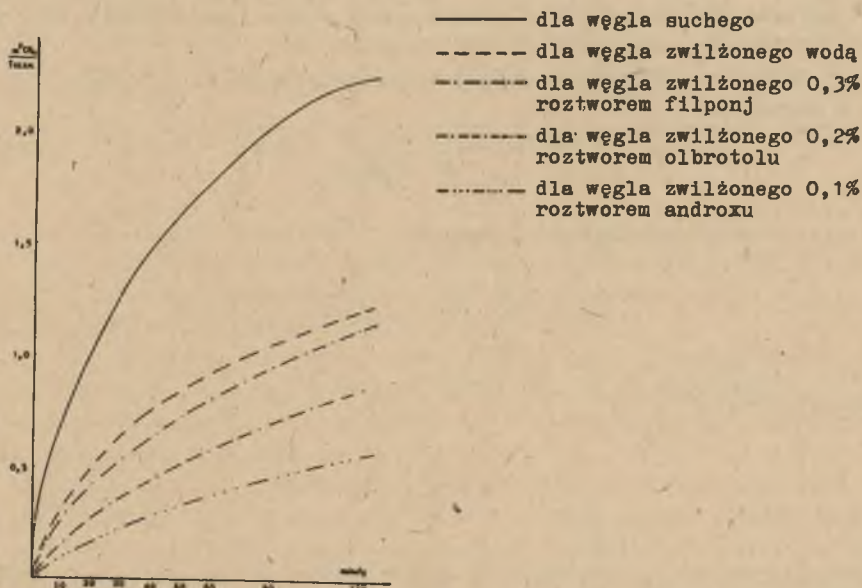
Pierwszą serię badań wykonano na węglu nr 1 o granulacji $0,5 + 1,0$ mm. Wykonano 40 cykli pomiarowych, stosując 0,2% wodne roztwory sulforokanolu L-3, sulforokanolu 0-100, rokopolu 30p - 27, rokafenolu N-8, rokamidu MR-17, rokamidu L - 10/80.

Na rys. 3 przedstawiono przebieg desorpcji dla węgla suchego, zwilżonego wodą, zwilżonego 0,2% wodnym roztworem sulforokanolu L-3 i rokafenolu N-8. Wykres ten obejmuje przebieg desorpcji w czasie czterech godzin od

rozpoczęcia pomiaru. Wynika z tego, że dla węgla o granulacji $0,5 \div 1,0$ mm i przy sorpcji metanu na węglu w ilości $10,06 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{t}$ cz.s.w. po czasie 5 minut od momentu rozpoczęcia desorpcji woda zmniejsza ilość desorbowanego gazu o 30%, zaś 0,2% wodny roztwór rokafenolu N-8 o 47%. Jak wynika z przeprowadzonych pomiarów roztwory innych środków dają jeszcze większe ograniczenie szybkości desorpcji i tak dla sulforokanolu O - 100 wynosi ono 82%.

Z upływem czasu desorpcji ograniczenie to stopniowo maleje i po 4 godzinach wynosi przykładowo dla rokafenolu N-8 25%. Oznacza to, że wielkość desorbowanego CH_4 z węgla o wcześniej omówionych własnościach, zwilżonego 0,2% wodnym roztworem rokafenolu N-8 jest po czasie 4 godzin od momentu rozpoczęcia desorpcji o 25% mniejsza niż dla węgla suchego. Stwierdzono, że po czasie wynoszącym około 2880 minut (2 doby) całkowita ilość zdesorbowanego gazu z węgla zwilżonego jest równa ilości zdesorbowanej z węgla suchego. Wynika stąd wniosek, że nawilżanie wodą i wodnymi roztworami detergentów nie zamyka metanu w węglu, lecz jedynie opóźnia czas jego wydzielania.

Badania w drugiej serii przeprowadzono na węglu nr 2 o granulacji $2,0 \div 2,5$ mm. Stosowano wodne roztwory androxiu p 105, olbrotolu 18 i filponu. Stężenia detergentu w roztworze dobrano w ten sposób, że wyznaczano zwilżalność węgla przez roztwory detergentów o różnych stężeniach, a do dalszych prób wybrano ten roztwór, przy którym zawartość wilgoci w węglu była najmniejsza.



Rys. 4. Krzywe desorpcji metanu z węgla nr 2 o granulacji $2,0 \div 2,5$ mm

Jak wynika z wykresu 4 dla węgla o granulacji $2,0 \div 2,5$ mm po czasie 6 minut od momentu rozpoczęcia desorpcji woda zmniejsza ilość desorbującego gazu o 65%, zaś wodny roztwór środka powierzchniowo-czynnego androxiu p 105 o około 87%. Po czasie jednej godziny różnice te są już mniejsze i wynoszą dla wody 48%, zaś dla wymienionych środków powierzchniowych od 53% do 79%.

Otrzymane wyniki badań aproksymowano krzywą o równaniu

$$q = a(1 - e^{-b \cdot t}),$$

gdzie:

- q - objętość wydzielonego metanu z węgla [$m^3 CH_4/t$ cz.s.w.],
 t - czas, który upłynął od początku odgazowania węgla [minuty/60],
 a, b - parametry równania.

Do wyznaczenia wartości parametrów równania wykorzystano metodę najmniejszych kwadratów. Istotą metody jest szukanie takiego równania, dla którego suma kwadratów różnic osiąga wartość minimalną, tzn. minimalizujemy wyrażenie:

$$B(a, b) = \sum_{i=1}^n \left[a(1 - e^{-b \cdot t_i}) - q_i \right]^2.$$

Warunkiem koniecznym, by B (a, b) osiągało minimum, jest zerowanie się pierwszej pochodnej wyrażenia. Z warunku tego wyznaczono parametr "a". Parametr "b" wyznaczony został metodą iteracji.

Miarą ścisłości otrzymanych związków jest współczynnik korelacji, obliczony z zależności:

$$r = \sqrt{1 - \frac{V_{st}}{V(q)}},$$

gdzie: reszkowe odchylenie standardowe

$$V_{st} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left[a(1 - e^{-b \cdot t_i}) - q_i \right]^2$$

wariancja zmiennej "q"

$$V(q) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left[q_i - q \right]^2.$$

Obliczone wartości parametrów "a" i "b" równania oraz wartości współczynnika korelacji "r" i reszkowego odchylenia standardowego "V_{st}" zawarte są w tabelach I i II.

Tabela I

Węgiel nr 1 o granulacji 0,5 ÷ 1,0 mm	"a"	"b"	V _{st}	r
Węgiel suchy	6,192	0,335	0,501	0,970
Węgiel zwilżony wodą	6,147	0,257	0,377	0,984
Węgiel zwilżony 0,2% roz- tworem sulfurokanolu O-100	5,995	0,251	0,269	0,992
Węgiel zwilżony 0,2% roztwo- rem rokafenolu N-8	5,805	0,238	0,322	0,977

Uwaga: Zależności dotyczą przedziału czasowego obejmującego 83 godziny desorpcji

Tabela II

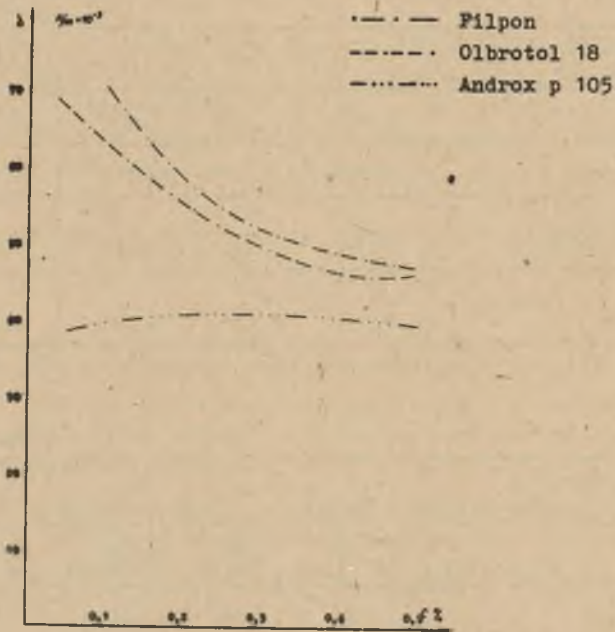
Węgiel nr 2 o granulacji 2,0 ÷ 2,5 mm	"a"	"b"	V _{st}	r
Węgiel suchy	2,192	1,891	0,088	0,986
Węgiel zwilżony wodą	1,226	1,506	0,038	0,992
Węgiel zwilżony 0,3% roztworem filponu	1,217	1,208	0,035	0,992
Węgiel zwilżony 0,2% roz- tworem olbrotolu	1,097	0,786	0,020	0,996
Węgiel zwilżony 0,1% roz- tworem androxiu	1,017	0,401	0,023	0,991

Uwaga: Zależności dotyczą przedziału czasowego obejmującego 2 godziny desorpcji

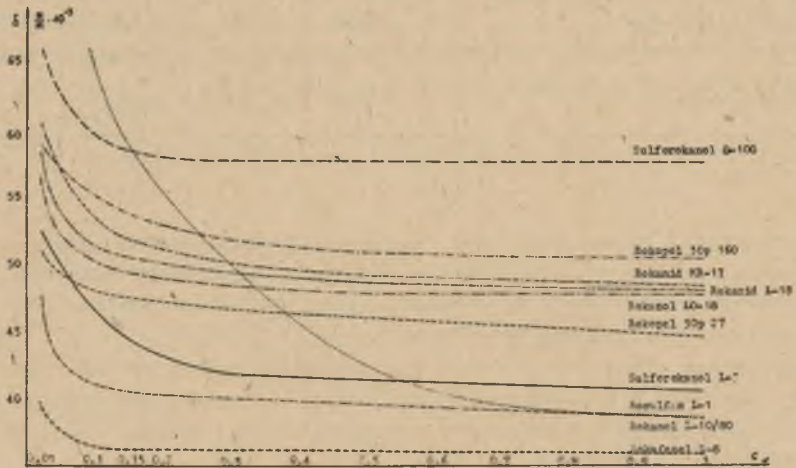
By porównać zmiany szybkości desorpcji ze skutecznością zwilżenia węgla przez określony roztwór danego detergentu pomierzono napięcia powierzchniowe roztworów. Pomiarzy wykonano metodą stalagmometryczną. Wyniki pomiarów przedstawiają rysunki 5 i 6.

Porównując wielkości napięcia powierzchniowego dla danego stężenia roztworu używanego w badaniach procesu desorpcji, należy stwierdzić, że roztwory o niższym napięciu powierzchniowym powodują większą obniżkę ilości wydzielanego CH₄ z węgla.

Dodatkowe badania wykonano desorbometrem izochorycznym (tzw. desorbometrem zegarowym). Wydzielający się metan powodował wzrost ciśnienia w naczyniu desorbometrycznym. Mierzono przyrost ciśnienia w czasie. Otrzymane wyniki potwierdziły wnioski wynikające z badań desorbometrem izobarycznym.



Rys. 5. Zależność napięcia powierzchniowego wodnych roztworów analizowanych środków powierzchniowo-czynnych od ich stężenia



Rys. 6. Zależność napięcia powierzchniowego wodnych roztworów analizowanych środków powierzchniowo-czynnych od ich stężenia

Otrzymano zmniejszenie się szybkości przyrostu ciśnienia w desorbometrze przy desorpcji metanu z węgla nawilżonego wodnym roztworem środków powierzchniowo-czynnych w porównaniu z desorpcją CH_4 z węgla o wilgotności higroskopijnej.

Na bazie uzyskanych wyników laboratoryjnych od dłuższego czasu prowadzone są badania dołowe, mające na celu uchwycenie przebiegu opisanych zjawisk bezpośrednio w górotworze.

4. WNIOSKI

1. Badania laboratoryjne oraz dotychczas przeprowadzone badania dołowe wykazały, że środki zmniejszające napięcie powierzchniowe są bardzo skuteczne przy ograniczaniu szybkości i ilości wydzielanego się metanu z węgla.
2. Zmniejszenie ilości desorbowanego metanu z węgla zwilżonego wodnym roztworem wymienionych środków wynosi w warunkach laboratoryjnych, dla czasu 5 minut od rozpoczęcia desorpcji, około 50 do 80%.
3. Z upływem czasu skuteczność ograniczenia wypływu jest coraz mniejsza i wynosi przykładowo około 25% po czasie 4 godzin, dla węgla o granulacji $0,5 \pm 1,0$ mm.
4. Granulacja węgla posiada bardzo duży wpływ na szybkość desorpcji metanu.
5. Po około 2 dobach ilość metanu wydzielonego z węgla nawilżonego jest równa ilości wydzielonej z węgla suchego.

LITERATURA

- [1] Aleksandrow S.N., Bobrickij W.P.: Nagnietanie wody w krutyje ugolnyje płasty. Ugol, 1972 nr 3.
- [2] Borowski J.: Badanie gazonośności pokładów węglowych z zastosowaniem nowych metod. Praca GIG, Komunikat nr 645, Katowice 1975.
- [3] Burczakow A.S., Wasjuczukow Ju.F., Sznajderman F.S.: Fiziko-chemiczeskaja obrabotka ugolnowo płasta kak sposob powyszenija efektiwnosti degazacji. Ugol, 1971 nr 11.
- [4] Chironis N.P.: New borehole techniques offer hope for gassy mines. Coal Age, 1973 nr 1.
- [5] Kissell F.N.: Methane in Coal. "Methane Control in Eastern US Coal Mines". Information Circular nr 8621, 1973.
- [6] Krewelen D.W., Schuyer J.: Węgiel. Chemia węgla i jego struktura. PWN, Warszawa 1959.
- [7] Schilling H.D., Jüntgen H., Peters W.: Die Sorptionskinetik von Methane an Steinkohlen als Grundlage des Ausgasungsprocesses. Glückauf - Forschungshefte 1966.
- [8] Treskow A.: Der Einfluß des Stoßstränkens auf die Ausgasung. Glückauf, 1971 t. 107 nr 21.

ВЛИЯНИЕ УВЛАЖНЕНИЯ НА ПРОЦЕСС ДЕСОРБЦИИ МЕТАНА ИЗ УГЛЯ

Резюме

В статье даются результаты лабораторных исследований над скоростью и количеством десорбирующего метана из углей крупностью 0,5–1,0 мм и 2,0–2,5 мм. Произведено сравнения количества десорбирующего метана во времени из сухого угля, увлажненного водой, а также водными растворами, несколько центров поверхностно действующих. На основе проведенных исследований доказывається что обследованные центра, уменьшающие поверхностное напряжение являются очень эффективные при ограничении количества выделяемого метана из угля. Это ограничение является самое сильное в первых минутах после начала процесса десорбции и постепенно уменьшается, а после около 2 суток количество выделяемого метана из увлажненного угля равна количеству выделяемому из сухого угля.

THE DAMPING EFFECT ON THE METHANE DESORPTION FROM COAL

Summary

The paper presents the results of laboratory studies in speed and amount of the desorbed methane from coal with the granulation of 0,5±1,0 mm and 2,0±2,5 mm. The amount of desorbed methane from dry coal wetted by water and other aqueous solutions of clear surface in time were compared. Basing on the performed studies it was found that the analysed agents reducing surface stress are very effective in limiting the amount of methane evolved from coal. The limit is the greatest within the first minutes after the disorption starts and gradually decreases until after days the amount of methane evolved from wetted coal equals that of evolved from the dry coal.