

Bolesław KOZŁOWSKI

Bolesław WRONA

WYNIKI BADAŃ NAD ZJAWISKAMI SORPCYJNYMI
ZACHODZĄCYMI PRZY NASYCANIU GAZAMI WĘGLA
I SORBENTOW WĄSKOPOROWATYCH

Streszczenie. W publikacji omówiono wyniki badań nad sorpcją gazów (CH_4 i CO_2) na mikrowadze "Sartorius".

Badania pozwalają zapoznać się z sorpcją przeprowadzoną na próbkach węgla krajowych i zagranicznych oraz na sitach molekularnych. Przedstawione badania stanowią cykl badawczo-naukowy prowadzony w Zakładzie Zwalczania Zagrożeń Głównego Instytutu Górniczego Kopalni Doświadczalnej "Barbara" w Mikołowie.

1. WPROWADZENIE

Przedstawione w niniejszym artykule badania nad sorpcją dwóch podstawowych gazów złożowych, tzn. metanu i dwutlenku węgla, mają na celu pogłębienie wiedzy o zjawiskach sorpcyjnych tych gazów występujących na granicy fazy gazowej i stałej.

Przedstawione wyniki należy traktować jako logiczny ciąg badań podstawowych nad układami sorpcyjnymi prowadzonymi od wielu lat w Głównym Instytucie Górniczym - Kopalni Doświadczalnej "Barbara".

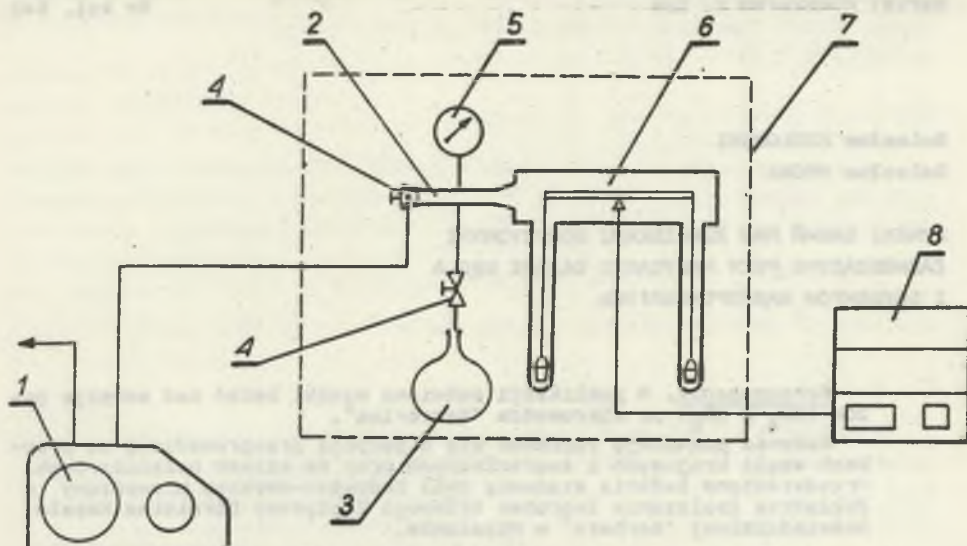
Badania podstawowe nad sorpcją gazów złożowych (w tym przede wszystkim CH_4 i CO_2) prowadzone są w GIG IBG KD "Barbara" w ramach problemu międzyresortowego MR.I.26.

Badania prowadzone są w Zakładzie Zwalczania Zagrożeń Gazowych w laboratorium gazowości dysponującym elektroniczną mikrowagą sorpcyjną "Sartorius".

Mikrowaga "Sartorius" (rys. 1, 2) składa się z dwóch niezależnych stanowisk - wysokociśnieniowego do 15 MPa (150 at) i niskociśnieniowego do 0,1 MPa (1 at).

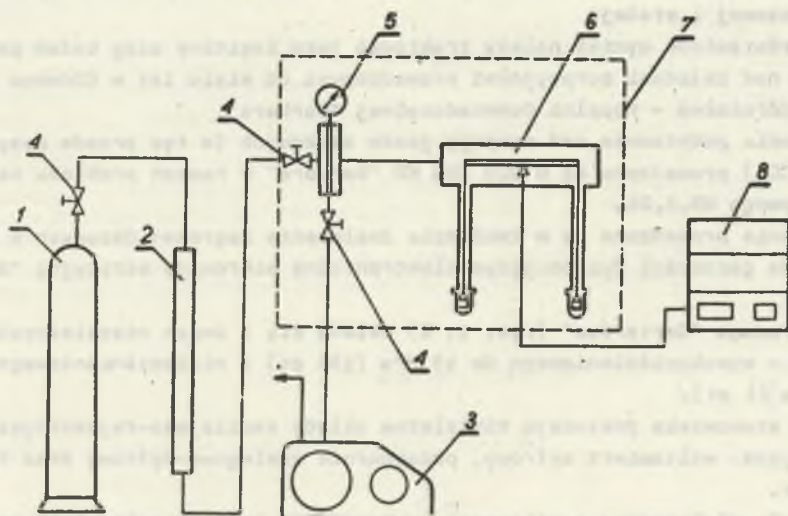
Oba stanowiska posiadają niezależne układy zasilająco-rejestrujące obejmujące: woltomierz cyfrowy, przetwornik analogowo-cyfrowy oraz rejestrator.

Impuls elektryczny z mikrowagi wyprowadzony jest na woltomierz cyfrowy wyskalowany w mg o trzech zakresach: 14, 140 i 1400 mg, przy najmniejszej działce wynoszącej odpowiednio 0,001, 0,01 i 0,1 mg.



Rys. 1. Schemat zestawu niskociężeniowego mikrowagi "Sartorius"

1 - pompa próżniowa, 2 - kolektor, 3 - dętka z gazem, 4 - krany, 5 - wakuometr, 6 - mikrowaga próżniowa, 7 - termostat, 8 - woltomierz cyfrowy



Rys. 2. Schemat zestawu wysokociężeniowego mikrowagi "Sartorius"

1 - butla z gazem, 2 - pochłaniacz, 3 - pompa próżniowa, 4 - zawory, 5 - manometr, 6 - mikrowaga ciśnieniowa, 7 - termostat, 8 - woltomierz cyfrowy

Stanowisko mikrowagi wysokociśnieniowej wyposażono w butlę stalową ze sprężonym gazem, adsorber i kolektor. Na kolektorze zabudowano dwa zawory odcinające i manometr. Jeden zawór odcina dopływ gazu z butli, drugi natomiast przewód ssawny od pompy próżniowej.

Stanowisko mikrowagi niskociśnieniowej wyposażono w kolektor, na którym zabudowano zawór odcinający przewód od pompy próżniowej, kranik dla doprowadzenia gazu do układu oraz króciec z podłączonym wakuometrem.

Mikrowagi zostały osłonięte szafkami ze szkła organicznego wewnątrz których zabudowano termostat. Do wytwarzania próżni zastosowano pompę próżniową typu BL15P, pozwalającą otrzymać ciśnienie końcowe $2 \cdot 10^{-2}$ Pa.

Do wygrzewania układu zastosowano 250 W promiennik podczerwieni.

2. INFORMACJE O PRÓBKACH BADANYCH WĘGLI ORAZ INNYCH SORBENTÓW

W niniejszej pracy przedstawiono materiał oparty na badaniach nad węglami pochodzącymi z 4 pokładów kopalń Dolnośląskiego Zrzeszenia PW, z pokładów kopalń karwińsko-ostrawskich (CSRS), 1 pokładu Zagłębia Donieckiego (ZSRR) oraz pokładu kopalni zachodnio-niemieckiej (PREUSSAG-Kohle w Ibbenbüren).

Dobór próbek był tak pomyślany, aby poza wysokim naturalnym nasyceniem gazowym (metanowym lub dwutlenku węgla) charakteryzowały się przedmiotowe pokłady także jednoznacznie stwierdzonymi predyspozycjami wyrzutowymi przynajmniej w obrębie pola zakładu górniczego, co niestety nie daje gwarancji, że próbki pobrane zostały ze stref wyrzutowych. Pozwala to uważać, że badane próbki pochodziły z pokładów o wysokiej naturalnej gazonośności oraz pokładów uznanych za wyrzutowe (choć z poczynionymi zastrzeżeniami). Z okręgu Dolnośląskiego pobrano próbki z 2 pokładów kopalni "Thorez" oraz z 2 pokładów kopalni "Wałbrzych". Z Czechosłowacji przebadano próbki węgla z kopalni: "J. Sverma" i "Paskov" Ostrawsko-Karwińskiego Rejonu.

Ponadto przebadano węgle radzieckie i zachodnioniemieckie. Wydaje się konieczne podanie krótkiej informacji o pokładach, z których pobrano próbki z uwzględnieniem czynnika zagrożenia gazowo-dynamicznego.

Kopalnia "Thorez"

Pokład 672 jest najbardziej wyrzutowym pokładem w kopalni. Zagrożenie to występuje głównie w rejonie przekopu 5aW i 6W. Pokład zaliczony jest do II i III kategorii zagrożenia wyrzutami gazu i skał. Pokład nasycony jest dwutlenkiem węgla.

Wyrzuty występują przede wszystkim w strefach zaburzeń geologicznych w partiach przyuskokowych i mają charakter rozproszony. Strefy występowania wyrzutów obserwuje się w rejonie przekopów 5aW, 6W i 7W. Poza tymi strefami zanotowano pojedyncze wyrzuty w rejonie przekopu 1W i 9W.

W pokładzie 672 zanotowano dotychczas ponad 50 wyrzutów, w pokładzie 673 około 30 i w pokładzie 678 ponad 20 wyrzutów.

Węgiel z pokładów 672 i 678 charakteryzuje się wysoką zawartością dwutlenku węgla oraz mieszanin gazowych, dwutlenku węgla i metanu. Maksymalna zawartość CO_2 wynosiła $10,81 \text{ m}^3/\text{t}$ csw oraz metanu $0,75 \text{ m}^3/\text{t}$ csw.

Zwięzłość węgla jest wyższa od stwierdzonej w pokładzie noworudzkich i wynosi od 0,3 do 0,8 wg Protodiakonowa, nieraz przekracza 1,0. Tłumaczy to występowanie wyrzutów w pobliżu zaburzeń geologicznych, w których wytrzymałość i zwięzłość są obniżone w stosunku do partii niezaburzonych. Zmienia się także szczelność oraz stopień naruszenia struktury węgla z II i III klasy w partiach niezaburzonych do IV i V klasy zniszczenia struktury węgla wg skali Etingera w pobliżu stref uskokowych.

Kopalnia "Wałbrzych"

Węgłe poddane badaniom pobrano z pokładów 314, 430. Oba pokłady są silnie metanowe, w pokładzie 312/314 zarejestrowano po wojnie wyrzuty. Zaleganie pokładów jest silnie zakłócone – występują wymycia, wyklinowania i dużo uskoków o zróżnicowanych zrzutach.

Kopalnia "J. Šverma", "Paskov" (CSRS)

Zjawiska wyrzutów gazów i węgle występują wyłącznie w najniższej położonych warstwach ostrawskich w pokładach gruszowskich i pietrkowickich. Do chwili obecnej zarejestrowano we wszystkich pięciu kopalniach blisko 400 wyrzutów. Wszystkie zarejestrowane wyrzuty miały związek z licznymi występującymi w OKR zaburzeniami geologicznymi (uskokami, sfałdowaniami, ścienieniami pokładów). Największe zagrożenie wyrzutowe występuje w kopalniach "Jan Šverma", gdzie zanotowano 165 wyrzutów oraz w kopalni "Paskov" 130 wyrzutów. W kopalni "Jan Šverma" w polu "Odereky" występują wyrzuty mieszanin gazowych $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ oraz w polu "Svinov" wyrzuty metanu. W pozostałych kopalniach występują wyrzuty metanu i węgla.

Kopalnia "Jan Šverma" prowadzi eksploatację w najbardziej na zachód wysuniętej części OKR w warstwach gruszowskich i pietrkowickich (wg naszej nomenklatury grupa 800 i 900). Tektonika złoża jest bardzo skomplikowana; występują liczne uskoki, sfałdowania i przegięcia. Upad warstw i pokładów węgla zmienia się od $0-90^\circ$ (od słabo nachylonych do stromo zalegających), zdarzają się partie przerzucone.

Kopalnia "Paskov" należy do najmłodszych kopalń w OKR. Obszar górniczy znajduje się w południowej części zagłębia, na północnym stoku, tzw. wymycia detmarowickiego. Podobnie jak w kopalni "Šverma" występują warstwy gruszowskie i pietrkowickie przedzielone bardzo twardymi utworami klastycznymi, tzw. "bruska". Górotwór nasycony jest wyłącznie metanem, stąd kopalnia zaliczona jest do najwyższej kategorii zagrożenia metanowego.

Tektonika złoża jest mniej skomplikowana od tektoniki kopalni "Šverma" ze względu na brak sfałdowań. Upad warstw do 20° . Występują jednak liczne

uskoki, która wyznaczają naturalną granicę podziału złoża na odrębną partię.

Kopalnia "Pierewadzkaia" (ZSRR)

Węgla poddane badaniom pobrano z pokładu K-3 na poz. -340 m z zaburzonej partii pokładu charakteryzującym się wysoką naturalną metanonośnością.

Kopalnia PREUSSAG-Kohle w Ibbenbüren (RFN)

Próbki węgla dostarczono w związku z wypadkiem wyrzutu węgla i gazu jaki miał miejsce w pokładzie 54 w sierpniu 1981 roku. Pierwsze wyrzuty gazu i węgla w kop. "Ibbenbüren" w pokładach 53/59 wystąpiły na głębokości od 1100 do 1400 m w 1972 r. Aktualnie eksploatowane są pokłady 53 i 54, które zalegają poziomo w odstępnie 20 m. Grubość pokładu 53 wynosi 1,0 - 1,2 m a pokładu 54 1,5 - 2,0 m.

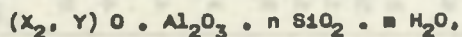
W okresie od 22.08.1972 r., do 22.08.1980 r. wystąpiło 40 wyrzutów gazu i skał oraz 182 wyrzuty gazu i węgla. W pokładzie 53 zanotowano 134 wyrzuty w wyrobiskach ścianowych oraz 25 w trakcie drążenia wyrobisk udostępniających, natomiast w pokładzie 54 zanotowano 9 wyrzutów w wyrobiskach ścianowych oraz 14 w trakcie drążenia wyrobisk przygotowawczych. Większa skłonność pokładu 53 do wyrzutów ma prawdopodobnie związek ze strukturą pokładu. W pokładzie można wyróżnić trzy warstwy, przy czym środkowa grubości 0,2 do 0,3 m składa się z cienkich warstewek naprzemienniejących węgla metowego i skały płonnej. Pokład 54 posiada również warstwę środkową, która w przeciwieństwie do pokładu 53 nie jest podzielona na warstewki i nie jest wyrzutowa. W pokładzie 54 wystąpiły dotychczas wyrzuty w miejscach wyraźnych zaburzeń tektonicznych.

Zestawienie pobranych próbek węgla przedstawiono w tablicy 1.

Porównawcze badania sorpcyjne przeprowadzono równoległe dla sorbentów:

- sit molekularnych typu 3A, 4A, 5A, 13X,
- silikażelu wąskoporowatego frakcji 0,3-0,43 mm oraz 2-3 mm,
- węgla aktywnego SK4.

Sita molekularne - są to adsorbenty porowate, których pory lub zwięzające się wejścia do porów mają rozmiary zbliżone do rozmiarów cząsteczek gazu. Zdolne są do adsorpcji zdecydowanie wybiórczej, adsorbują cząsteczki mniejsze od rozmiarów porów, a nie adsorbują praktycznie cząsteczek większych; podczas adsorpcji następuje jak gdyby odsiewanie cząsteczek mniejszych od większych. Sita molekularna są to naturalna lub syntetyczne glinokrzemiany o wzorze ogólnym



gdzie X - Na, Li, K a Y - Ca, Ba, Sr.

Tablica 1

Zestawienie badanych prób węgla z uwzględnieniem miejsca pobrania

Lp.	Nr pomiaru	Pochodzenie próbki węgla			U w e g i
		kopalnia	pokład	wyrobisko	
1	2	3	4	5	6
1	14/83	Thorez poz. -226 m	672	Partia zeuskokowa z przekopu 6W	
2	15/83	Thorez poz. -300 m	672	Chodnik badawczy z przekopu 4Z	
3	16/83	Thorez poz. -150/-180 m	678	Chodnik badawczy z przekopu 10W	
4	51/83	Thorez poz. -150W	678	Chodnik badawczy z przekopu 10W, otw. 3 m lewy ocios	
5	52/83	Thorez poz. -150W	678	Chodnik badawczy z przekopu 10W, otw. 3 m prawy ocios	
6	53/83	Thorez poz. -150W	678	Chodnik hadawczy z przekopu 10W, otw. 6 m prawy ocios	
7	31/83	Wałbrzych poz. -160 m	314	Ściana 324	
8	32/83	Wałbrzych poz. ± 0,0 m	314	Chodnik badawczy 325	
9	33/83	Wałbrzych poz. -200 m	430	Oddział w rejonie G V	
10	34/83	Wałbrzych poz. -200 m	430	Oddział w rejonie G V	
11	36/83	Pierewadzka poz. -340 m ZSRR	K-3	Partia pokładu zaburzona	
12	37/83	Pierewadzka poz. -340 m ZSRR	K-3	Partia pokładu niezaburzona	
13	43/83	J. Svarma poz. 7, -630 m CSRS	26(D)	W chodniku podścianowym Nr 266337	
14	44/83	Paskov poz. -350 m, CSRS	20	W chodniku Nr 201578	
15	58/83	Ibbenbüren RFN PREUSSAG-Kohle	54	W chodniku 9W	
16	61/83	Ibbenbüren RFN PREUSSAG-Kohle	54	W chodniku 10 Norden	

Zawierają w swojej strukturze słabo związane cząsteczki wody, po odsczepieniu których powstają luki zdolne do przyjmowania innych cząstek o wymiarach określonych wielkością powstałych kanalików. Sita molekularne dzielą się na kilka typów w zależności od średnicy kanalików, np. symbole 3A, 4A, 5A oznaczają odpowiednio sita typu wapniowego:

- A i średnicy rzędu 3, 4 lub 5 Å (0,3; 0,4 lub 0,5 nm)

sorbenty sodowe określone są znakiem X.

Silikażel - jest to odwodniony żel kwasu krzemowego, jeden z najbardziej rozpowszechnionych sorbentów. Silikażel ma budowę globularną. Woda uczestniczy w budowie silikażelu w postaci grup hydroksylowych związanych chemicznie na powierzchni globul, dzięki temu silikażel ma własności hydrofilowe.

Własności adsorpcyjne silikażelu zależą od wielkości powierzchni właściwej, wymiarów i sposobu usytuowania porów oraz od składu chemicznego powierzchni.

Węgle aktywne - są szeroko rozpowszechnione jako adsorbenty adsorbujące bardzo silnie. Szkielet węgla aktywnych jest zbudowany z luźnych nieregularnie ułożonych skupisk siatek sześciocząłonowych pierścieni węglowych. Skupiska te stanowią jak gdyby drobne stykające się z sobą kryształy węgla, o znacznie jednak mniej uporządkowanej strukturze niż w przypadku grafitu. Węgle aktywne wykazują złożoną strukturę porów a powierzchnia ich jest bardzo niejednorodna pod względem chemicznym i zróżnicowana pod względem geometrycznym.

Węgle aktywne pierwszego typu strukturalnego zawierają przede wszystkim mikropory o wymiarach około 10 Å (1 nm), których objętość właściwa wynosi około 0,4 do 0,5 cm³/g.

3. METODA I WYNIKI BADAŃ

Celem badań było:

- określenie pojemności sorpcyjnej sorbentów przy nasycaniu ich metanem lub dwutlenkiem węgla,
- określenia współczynnika dyfuzji gazów,
- określenie wskaźnika początkowej desorpcji ΔP wg I.L. Ettिंगera.

Badania sorpcyjne obejmowały określenie pojemności sorpcyjnej dla dwutlenku węgla i metanu oraz określenie efektywnego współczynnika dyfuzji w warunkach standardowych; ciśnienia atmosferycznego i temperatury 25°C (298 K).

Pojemność sorpcyjną dla dwutlenku węgla określono tylko sposobem sorpcji "wprost" ze względu na dużą szybkość tego procesu i uzyskaniu równowagi sorpcyjnej po 1 do 2 dobach nasycania. Proces sorpcji metanu przebiega dużo wolniej, dlatego pojemność sorpcyjną dla metanu określano dla

dwóch różnych sposobów dochodzenia do równowagi sorpcyjnej. Nasycanie (sorpcja) "wprost" odbywa się w ciągu 1 doby. Dla tak uzyskanej pojemności sorpcyjnej wyliczono efektywny współczynnik dyfuzji.

Drugi sposób to nasycanie metanem pod ciśnieniem dla przyspieszenia sorpcji a równowagę sorpcyjną uzyskiwano po odpuszczeniu gazu z nad węglą do wyrównania z ciśnieniem atmosferycznym. Uzyskane wyniki pojemności sorpcyjnej dla różnych gazów oraz różnych sposobów dochodzenia do równowagi sorpcyjnej pozwolą wyciągnąć szerokie wnioski, co do struktury i rozkładu porów badanych węgli.

Kinetykę sorpcji dobrze charakteryzuje współczynnik dyfuzji D_0 wg Timofiejewa określony wzorem:

$$D_0 = \frac{0,308 \cdot R^2}{\pi^2 \cdot t_{0,5}}$$

gdzie:

D_0 - współczynnik dyfuzji, cm^2/s .

R - średni promień ziarn węgla, cm ,

$t_{0,5}$ - czas odpowiadający połówkowemu nasyceniu węgla, s .

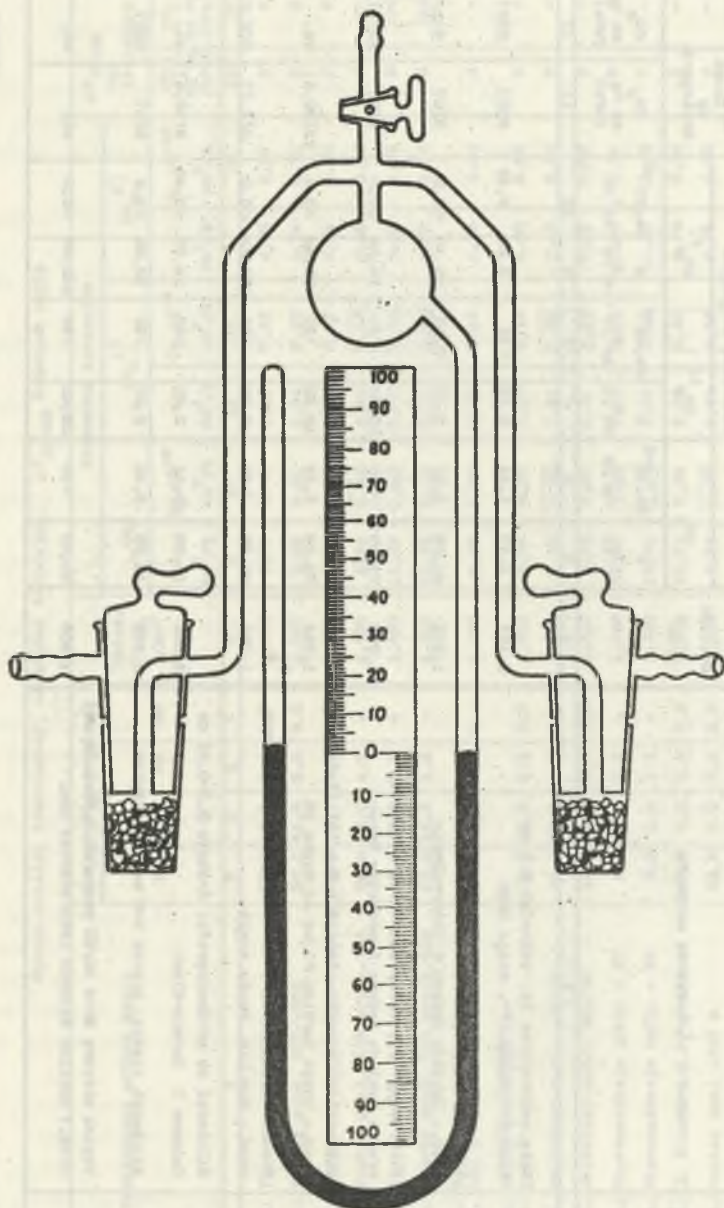
Określenie ΔP wg I.L. Ettingera wykonano na przyrządzie pokazanym na rys. 3.

Próbkę węgla lub sorbentu o masie 3,5 g zamkniętą w naczyniu sorpcyjnym poddawano odgazowaniu do próżni rzędu 0,1 mm Hg (13 Pa) w ciągu 1,5 godziny. Po odgazowaniu próbkę nasycano gazem w ciągu 1,5 godziny.

Po nasyceniu gazem wytwarzano w części pomiarowej próżnię i przez przekręcenie kranu powodowano desorpcję gazu z próbki do części pomiarowej mierząc czas między 10 a 60 sekundą od przekręcenia kranu. Wynik podany jest w mm słupa Hg oraz w jednostkach SI.

Badania wykonano na 8 próbkach różnych sorbentów oraz 15 próbkach węgla pobranych w różnych zagłębieniach węglowych. W tablicy 2 zestawiono badane sorbenty z uwzględnieniem nazwy, rodzaju i producenta oraz wyniki przeprowadzonych badań nad własnościami sorpcyjnymi i ΔP_{10-60} .

Wyniki uzyskana z badań próbek węgla zestawiono w tablicy 3.



Rys. 3. Przyrząd do określania wskaźnika desorpcji ΔP typ PGO-1

Tabela 2

Właściwości sorpcyjne badanych sorbentów

Lp.	Nr. pomiaru	Nazwa i pochodzenia sorbentu	Gęstość g/cm ³	Właściwości sorpcyjne						ΔP ID-60 wg Ettingera	
				CO ₂ cm ³ /g	CH ₄ 1)		CH ₄ 2)		CH ₄ mm Hg (hPa)	CO ₂ mm Hg (hPa)	
1	2		3	5	7	8	9	10	11	12	
1	63/83	Sito molekularne 3A, kuleczki φ 3 mm Prod.: "Chaspeil" - Praga CSRS	2,127	4,13	1,44	0,72	> 30	3,21	0,38	0(0)	0(0)
2	64/83	Sito molekularne 4A, leseczki 3 x 10 mm, Prod.: Zakłady Sódowe w Inowrocławiu	1,923	41,95	1,23	2,73	0,35	19,78	< 0,0	0(0)	9(12)
3	65/83	Sito molekularne 5A, leseczki 3 x 10 mm, Prod.: Zakłady Sódowe Inowrocław Między	1,900	71,09	> 30	15,60	> 30	66,64	< 0,0	0(0)	33(43,9)
4	66/83	Sito molekularne 5A, leseczki φ 1/16" (1,6 mm) Prod.: Union Carbide Fluks AG Buchs SG	1,964	71,53	3,78	19,90	> 30	79,54	< 0,0	23(30,6)	ok.
5	67/83	Sito molekularne 13X, leseczki φ 1/16" (1,6 mm) Prod.: BDH Ltd, Poole Anglia	1,964	88,69	> 30	12,25	> 30	103,57	< 0,0	2(2,7)	2(2,7)
6	68/83	Silikatel do chromatografu, frakcja 0,3-0,43 mm Celuena J Zarklin-Elsner	2,000	11,99	16,61	2,01	> 30	14,75	< 0,40	9(10,6)	ok.
7	70/83	Silikatel czysty, ziarno 2-3 mm 800 g/litwie	1,998	18,09	0,40	2,07	> 30	12,05	< 0,0	0(0)	6(8)
8	72/83	Węgiel aktywny SK-4 30/60 mesh (ok. 0,59-0,25 mm) Prod.: Applied Science Laboratories Inc.	1,603	59,90	> 30	26,43	> 30	142,85	< 0,0	ok.	ok.

1) sposób sorpcji,

2) sposób desorpcji,

ok. - pomiar nie minął się w okali przyrządu.

Tablica 3

Wyniki analizy technicznej, wzniosłości sorpcyjne, ΔP_{10-60} badanych węgli

Lp.	Nr posideru	Pochodzenie próbki węgla	Zwartość w węglu, %				Ilość g/cm ³	Wzniosłości sorpcyjne						ΔP_{10-60} wg Ettlingera	
			V ^b	A ^a	Wp	Wn		CO ₂	CH ₄ (1)	CH ₄ (2)	CH ₄	CH ₄			
			4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	14/83	Kop. Thorex pokł. 675/z	27,7	3,5	0,6	0,7	1,304	8,73	0,48	2,16	0,12	4,85	0,83	2	8
2	15/83	Kop. Thorex pokł. 675/-300	24,1	11,8	0,8	0,6	1,365	8,28	0,41	1,94	0,15	4,74	0,71	2	8
3	16/83	Kop. Thorex pokł. 678 przak.10W	25,5	7,1	1,3	0,7	1,341	8,03	0,50	1,97	0,12	4,53	0,84	3	9
4	15/83	Kop. Thorex pokł. 678 przak.10W	26,4	48,2	1,1	-	1,739	3,64	1,44	1,54	0,48	2,45	5,54	4	10
5	52/83	Kop. Thorex pokł. 678 przak.10W	22,1	19,5	0,6	-	1,426	11,35	1,66	3,09	0,23	5,91	1,54	5	23
6	53/83	Kop. Thorex pokł. 678 przak.10W	23,4	14,9	1,2	-	1,411	10,46	0,75	2,91	0,21	5,58	1,84	6	25
7	31/83	Kop. wałbrzych pokł. 314 poz. 16C B	22,0	17,6	0,9	0,4	1,444	8,42	0,63	2,33	0,14	4,76	1,11	3	-
8	32/83	Kop. wałbrzych pokł. 314 poz. 2 O, O	16,7	11,5	0,6	0,7	1,413	9,24	0,35	2,19	0,12	5,80	0,58	2	-
9	31/83	Kop. wałbrzych pokł. 430 GV	15,9	33,6	1,3	0,5	1,626	7,52	5,53	3,35	0,55	7,40	0,84	8	-
10	34/83	Kop. wałbrzych pokł. 430 GV	14,6	24,8	3,3	0,4	1,433	9,44	0,50	2,62	0,18	6,25	0,66	3	-
11	36/83	Kop. Pienasickaja pokł. - K3	9,5	1,9	0,9	-	1,360	15,62	1,41	6,59	0,15	12,04	1,51	9	-
12	37/83	Kop. Pienasickaja pokł. - K3	9,3	1,9	1,0	-	1,360	15,41	1,04	5,88	0,12	11,12	1,46	7	-
13	43/83	Kop. J. Śwersa poz. 7 (-630 m)	17,0	5,2	0,8	0,8	1,389	10,71	0,39	2,88	0,20	6,78	0,74	2	-
14	44/83	Kop. Peatkov poz. -350 B	22,5	6,8	0,4	0,7	1,314	8,22	1,07	2,96	0,18	9,79	1,80	4	-
15	55/83	Kop. Ibsenbüren pokł. 54	12,5	36,8	1,5	-	1,786	15,62	2,03	5,97	0,35	13,94	0,80	10	20
16	61/83	Kop. Ibsenbüren pokł. 54	4,9	1,7	1,4	-	1,381	20,64	2,77	8,74	0,15	17,09	1,29	8	14

1) sposobem sorpcji,

2) sposobem desorpcji.

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Badano węgle od silnie uwęglonych antracytów (4,9% V^b) do węgla o zawartości części lotnych wynoszących maks. 28,4%. Zawartość popiołu (A) waha się od 1,7% do 48,2% - czyli obejmowała przedział węgla czystych do bardzo silnie zapopielonych. Próbkki węgla były na ogół bardzo słabo zawilgocone - najwyższe zawilgoconie stwierdzono w próbce 34/83 z kopalni "Wałbrzych" ($W_h = 0,4\%$, $W_c = 3,7\%$).

W tablicy 3 zestawiono wyniki badań właściwości sorpcyjnych badanych węgla.

Na rys. 4 pokazano przebieg kinetyki sorpcji dwutlenku węgla na różnych sorbentach.

Kinetykę sorpcji metanu i dwutlenku węgla na próbce węgla aktywnego SK-4 przedstawiono na rys. 5.

Na rys. 6 - przedstawiono przykłady charakterystyczne wykresów sorpcji CH₄ uzyskiwanych sposobem sorpcji "wprost" i sposobem desorpcji na sorbentach.

Kinetykę sorpcji metanu i dwutlenku węgla na próbce węgla Nr 53/83 z kop. "Thorez" przedstawiono na rys. 7.

Na rys. 8 przedstawiono pojemność sorpcyjną dla metanu i dwutlenku węgla określoną na próbkach węgla z ZSRR, CSRS i RFN.

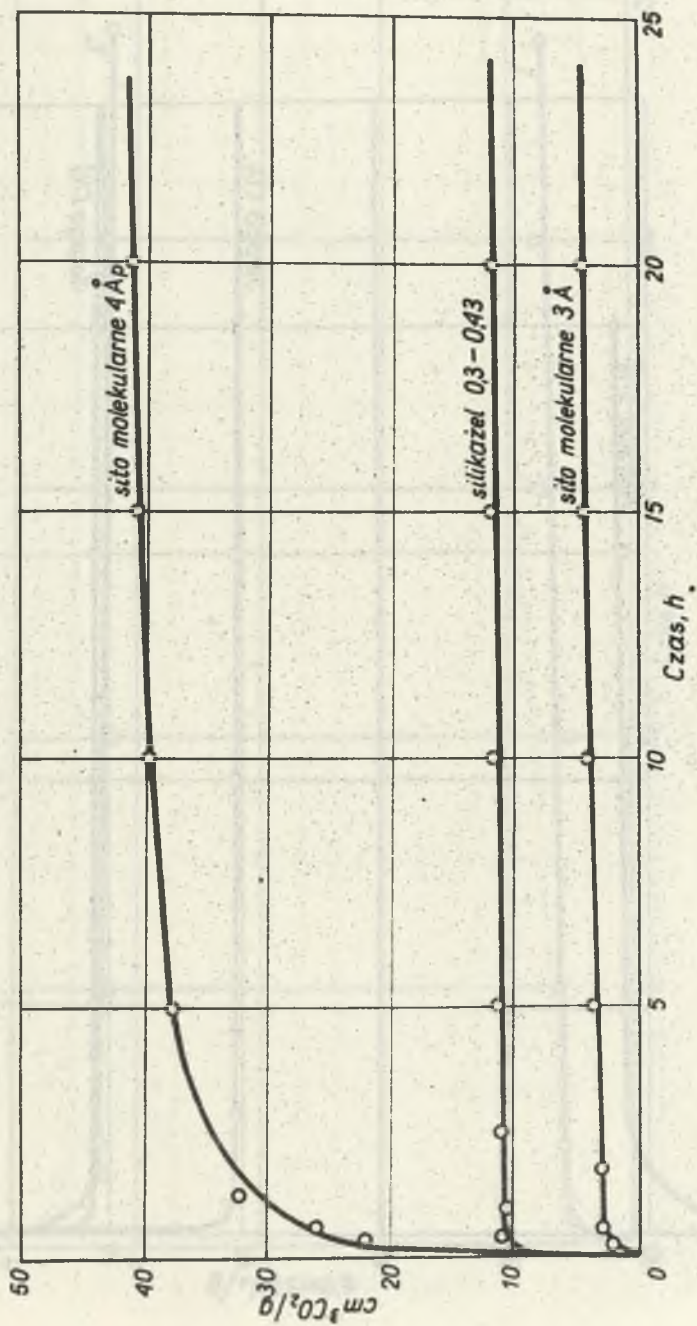
Przedstawione wyniki ujęte w tablicach jak również przykłady zilustrowane wykresami umożliwiające sformułowanie następujących wniosków i spostrzeżeń:

Przeprowadzone badania sorbentów oraz węgla kamiennych pozwoliły na porównanie ich porowatej struktury dzięki zastosowaniu dwóch różnych gazów i sorbentów wąskoporowatych o znanych średnicach.

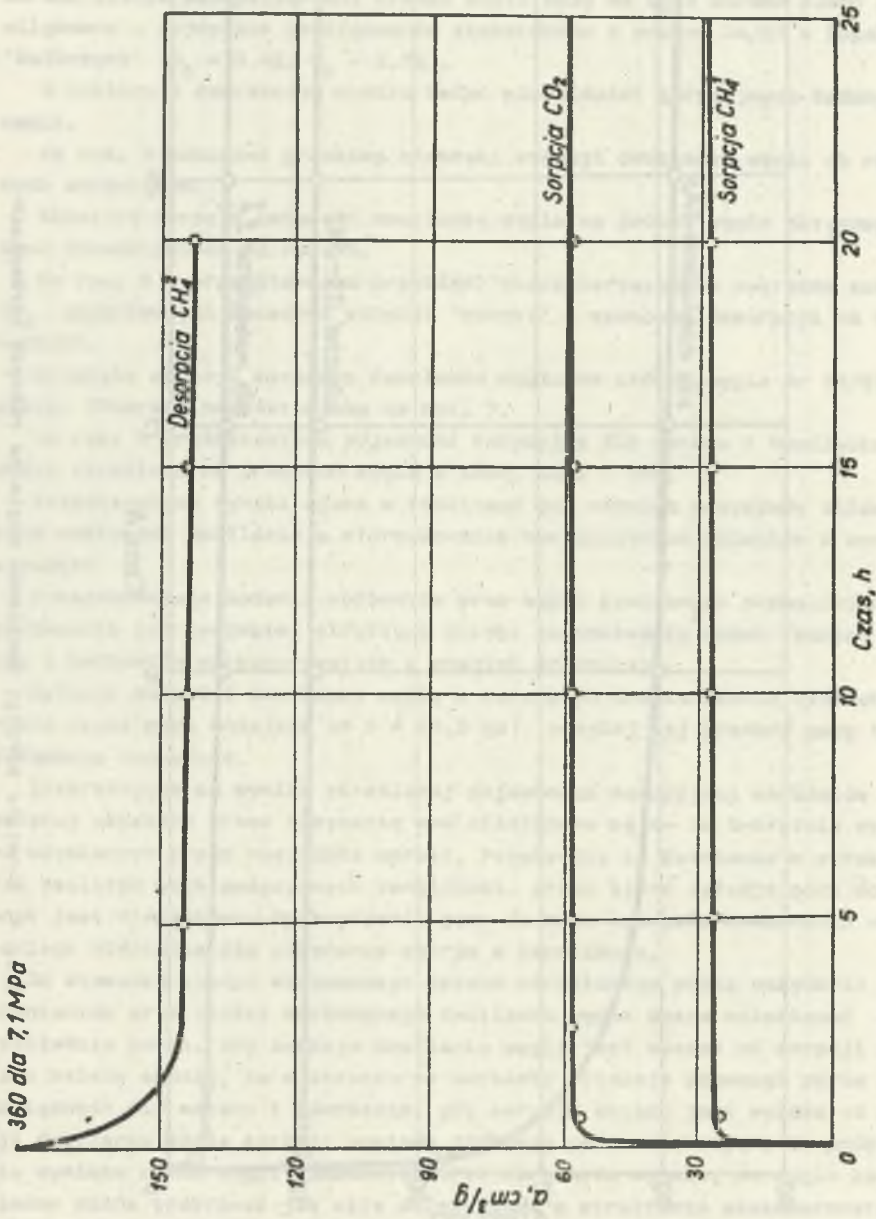
Dyfuzja metanu i dwutlenku węgla w warunkach doświadczenia była utrudniona przez pory mniejsze od 5 Å (0,5 nm), powyżej tej granicy gazy te dyfundują swobodnie.

Interesujące są wyniki określonej pojemności sorpcyjnej sorbentów dla metanu; uzyskane przez nasycenie pod ciśnieniem są 4- do 8-krotnie wyższe od uzyskanych przez nasycenie wprost. Potwierdza to istnienie w strukturze zeolitów wnęk połączonych kanalikami, przez które dyfuzja gazu do wnęk jest utrudniona. Wprowadzenie gazu do wnęk wymagało stosowania wysokiego ciśnienia dla pokonania oporów w kanalikach.

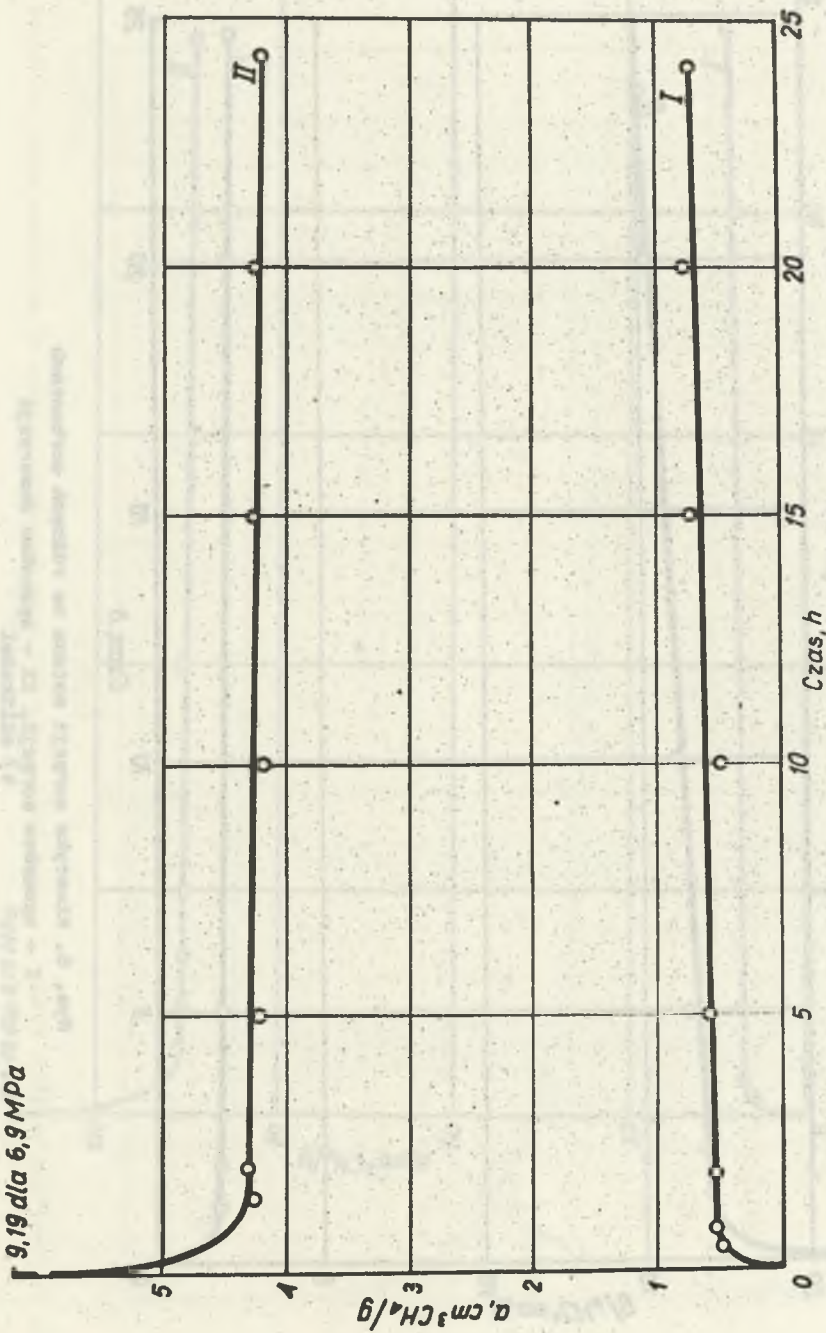
Ze stosunku ilości sorbowanego metanu określonego przez nasycenie pod ciśnieniem oraz ilości sorbowanego dwutlenku węgla można wnioskować o rozkładzie porów. Gdy sorpcja dwutlenku węgla jest wyższa od sorpcji metanu należy sądzić, że w strukturze sorbentu istnieje przewaga porów niedostępnych dla metanu i odwrotnie, gdy sorpcja metanu jest wyższa od sorpcji dwutlenku węgla sorbent posiada przewagę porów większych. Na podstawie wyników badań węgla kamiennych oraz sorbentów wynika, że węgle kamienna można traktować jak sita molekularne o strukturze wąskoporowatej



Kys. 4. Kinetyka sorpcji dwutlenku węgla na różnych sorbentach

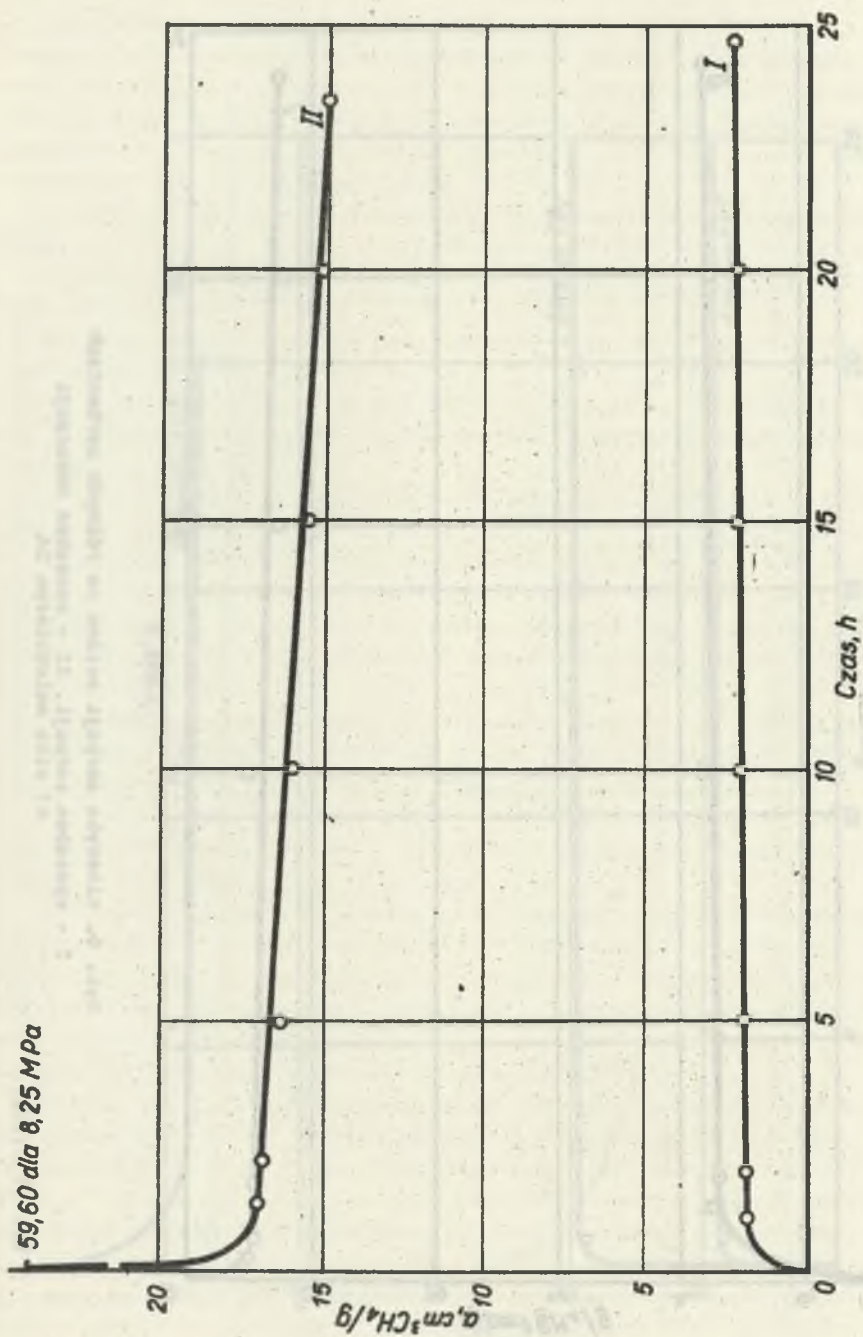


Rys. 5. Kinetyka sorpcji metanu i dwutlenku węgla na próbce węgla aktywnego SK-4

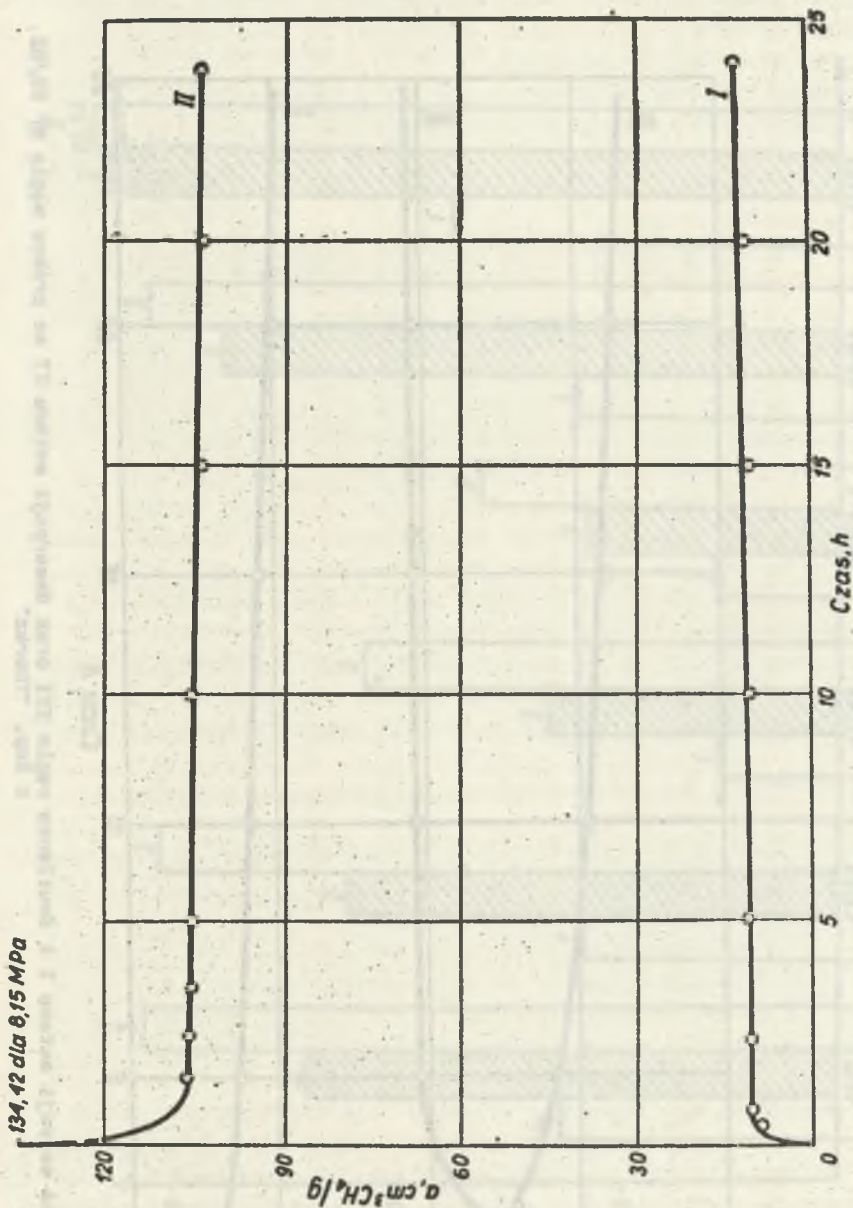


Rys. 6. Kinetyka sorpcji metanu na różnych sorbentach

I - sposobem sorpcji, II - sposobem desorpcji
 a) sito molekularne 3A



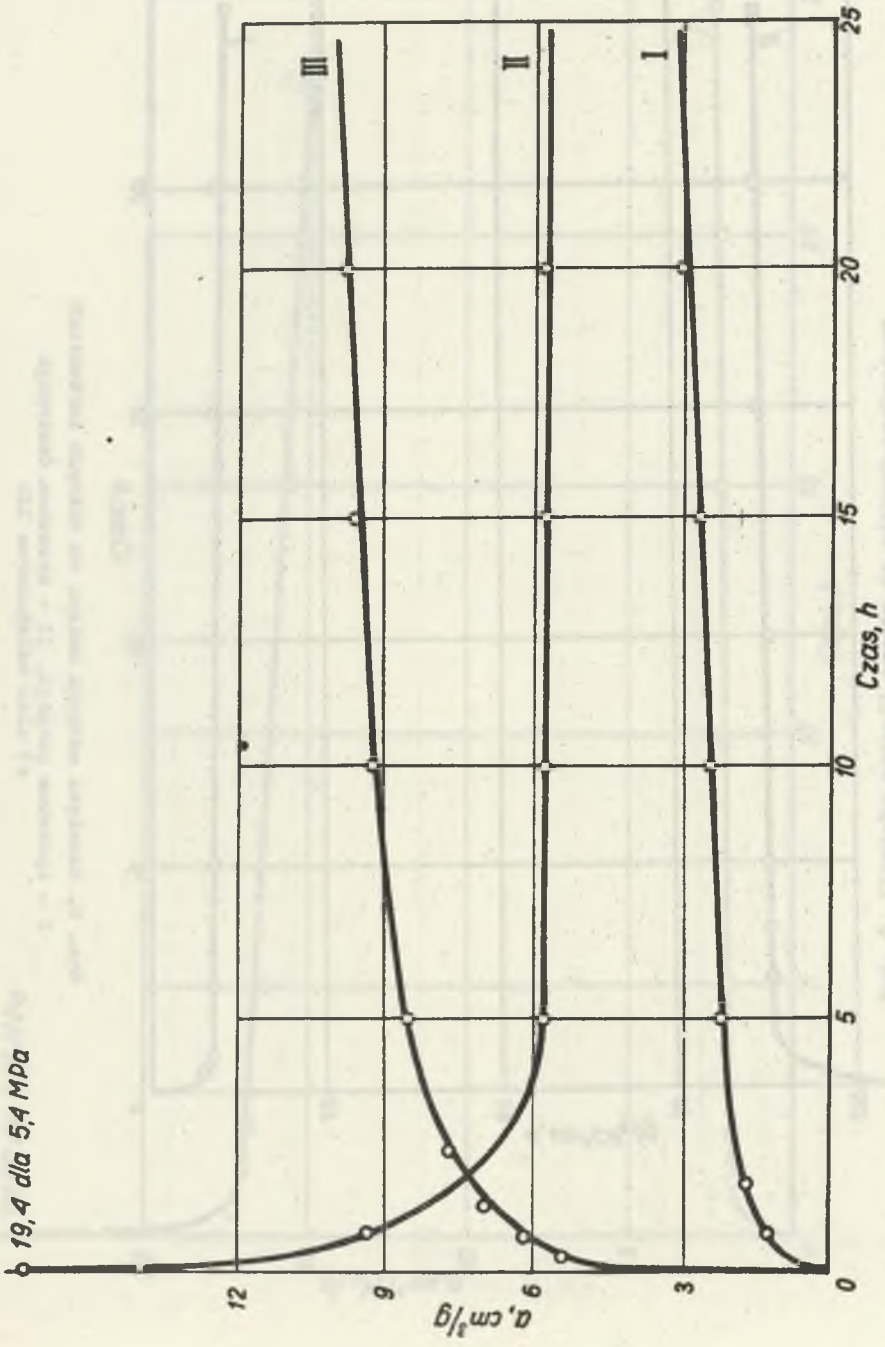
Rys. 6. Kinetyka sorpcji metenu na różnych sorbentach
I - sposobem sorpcji, II - sposobem desorpcji
b) silikazeli



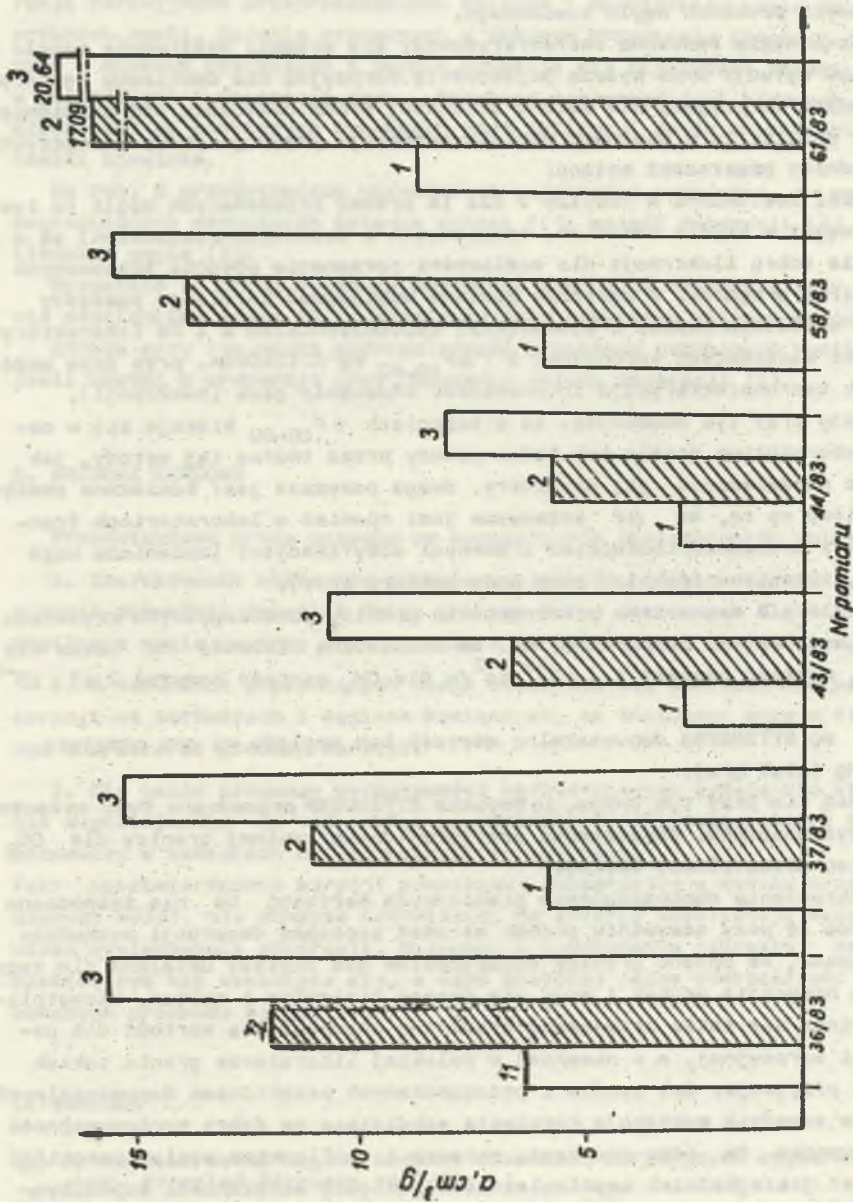
Rys. 6. Kinetyka sorpcji metanu na różnych sorbentach

I - sposobem sorpcji, II - sposobem desorpcji

c) sito molekularne 13X



Rys. 7. Kinetyka sorpcji metanu I i dwutlenku węgla III oraz desorpcji metanu II na próbce węgla Nr 53/83 z kop. "Thorez"



rys. 8. Pojemność sorpcyjna dla metanu i dwutlenku węgla określona na próbkach węgla w ZSRR, CSRS i RFN 1 - dla metanu z sorpcji wprost, 2 - dla metanu z desorpcji, 3 - dla dwutlenku węgla z sorpcji wprost

ale mniejszej pojemności sorpcyjnej. Obserwuje się zależność wielkości współczynnika dyfuzji oraz pojemności sorpcyjnej od zawartości popiołu w badanych próbkach węgla kamiennego.

Badane węgle kamienne charakteryzowały się średnią wielkością współczynnika dyfuzji oraz wyższą pojemnością sorpcyjną dla dwutlenku węgla od pojemności sorpcyjnej dla metanu uzyskanej przez nasycenie pod ciśnieniem. Należy sądzić, że w badanych węglach występuje przewaga porów mniejszych od średnicy cząsteczki metanu.

Wyniki zestawione w tabelicy 3 dla 16 próbek przebadanych węgli (w tym także węgli z kopalń czeskich, radzieckich i zachodnioniemieckich) są w zasadzie dobrą ilustracją dla możliwości porównania obecnie stosowanych parametrów prognozy. W zasadzie powinna występować korelacja pomiędzy trzema współczynnikami, a mianowicie: współczynnikiem a i D_e (charakteryzującymi właściwości sorpcyjne) i ΔP_{10-60} wg ETTINGERA, przy czym współczynnik ten charakteryzuje intensywność oddawania gazu (desorpcji).

Należy przy tym nadmienić, że w badaniach ΔP_{10-60} stosuje się w naszym laboratorium ściśle tok badań podany przez twórcę tej metody, jak również niezmiennie jej parametry. Uwaga powyższa jest konieczna choćby ze względu na to, że ΔP stosowane jest również w laboratoriach francuskich i zachodnioniemieckich z pewnymi modyfikacjami (zmieniona waga próbki, zmieniona frakcja, inny czas pomiaru itd.).

W tabelicy 3 zaznaczono przekroczenia granicy poszczególnych kryteriów, które uważa się za bezpieczne; np. za bezpieczną wielkość D_e uważa się dla CO_2 wartość powyżej $1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, dla CH_4 wartość powyżej $0,15 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$.

ΔP wg ETTINGERA dopuszczalną wartość bez względu na gaz przyjęto 15 mm Hg (19,9 hPa).

Zwraca się przy tym uwagę, że badania ETTINGERA prowadzone były wyłącznie przy użyciu metanu, poszerzenie przyjętej dopuszczalnej granicy dla CO_2 jest więc niewątpliwie umowne.

Przekroczenia dopuszczalnych granicznych wartości D_e nie zaznaczono w rubryce 14 przy nasycaniu próbek metanem sposobem desorpcji wychodząc z założenia, że podane granice dopuszczalne nie zostały ustalone dla tego sposobu nasycania próbek i mogą się okazać nietrafne i mylące. Niewątpliwie powinno się także przyjmować graniczną dopuszczalną wartość dla pojemności sorpcyjnej, a - niemniej w polskiej literaturze granic takich się nie przyjmuje. Jak wynika z pozaznaczanych przekroczeń dopuszczalnych granic w zasadzie występuje korelacja wskazująca na dobrą porównywalność współczynnika D_e przy nasycaniu metanem i dwutlenkiem węgla, natomiast brak jest jakiegokolwiek współzależności pomiędzy wskazaniem współczynnika D_e i ΔP dla metanu, a niewielka tylko przy D_e i ΔP dla CO_2 .

Wynika z tego lepsza zastosowalność współczynnika D_e dla oceny predyspozycji wyrzutowych niż współczynnika ΔP_{10-60} (z podanym powyżej zastrzeżeniem, co do umowności jego stosowania dla CO_2).

Materiał badawczy przedstawiony na rys. od 5-8 obejmuje przykłady operacji sorpcyjnych przeprowadzonych metanem i dwutlenkiem węgla na różnych próbkach węgla. Badania prowadzone w dobowym przedziale czasowym, przy czym w okresie pierwszych 5 godzin uzyskuje się najszybsze zmiany zarówno w sorpcji jak i desorpcji gazu. Przebieg poszczególnych krzywych przedstawionych na powyższych rysunkach jest zbliżony, co do charakteru i dynamiki zjawiska.

Na rys. 8 przedstawiono przykładowo pojemności sorpcyjne a węgla zagranicznych nasycanych metanem wprost (1), metodą desorpcji (2) i dwutlenkiem węgla (3).

Wszystkie te próby wykazują pojemność sorpcyjną najwyższą przy nasycaniu dwutlenkiem węgla (3) a najniższą przy nasycaniu metanem wprost (1).

Zwraca przy tym uwagę nieregularność przebiegu uzyskanych wyników, jeśli chodzi o proporcje przy nasycaniu metodą desorpcji (2).

5. WNIOSKI KOŃCOWE

Przedstawiona praca pozwala na wyciągnięcia następujących wniosków:

1. Zastosowania sorbentów wąskoporowatych do badania własności sorpcyjnych pozwoliło określić dolną granicę porów dostępnych dla metanu i dwutlenku węgla zawartą w przedziale 3 do 4 Å (0,3 do 0,4 nm).

2. W warunkach prowadzonych badań stwierdza się odwracalność procesu sorpcji na sorbentach i węglach kamiennych, co świadczyć może o fizycznym charakterze procesu sorpcji.

3. Dla celów prognozy wyrzutowości korzystniejsze wydaje się stosowanie współczynnika De od ΔP_{10-60} . Wnioski te stanowią istotny element poznawczy w badaniach nad zjawiskami sorpcyjnymi.

Fakt niestwierdzenia sorpcji chemicznej (absorpcji) w wyniku przeprowadzonych badań, nie oznacza oczywiście, że autorzy kwestionują samo zjawisko występowania absorpcji. Niemniej w przebadanym zakresie zjawiskiem tym nie zetknięto się, o czym świadczy pełna odwracalność obserwowanych procesów sorpcyjnych.

LITERATURA

- [1] Wrona B.: Metoda wagowa badania własności sorpcyjnych węgla kamiennych. Przegląd Górniczy nr 2/83.
- [2] Ettinger I.L.: Wniezapnyje wybrosy uglja i gaza i struktura uglja. Izd. "Nedra" Moskwa 1969.
- [3] Awgul H.H., Dżigit O.M., Kisielow A.W., Szczerbakow K.O.: Izoterma i temperatura adsorpcji acetylowego spirta na saze. Dokł. A.N. ZSRR, 1953, T XCII, Nr 6.

- [4] Kolektywna monografia: Fizyko-chemia gazodinamiczeskich jawlenij w szachtracn. "Nauka", Moskwa 1972.
- [5] Ettinger I.L., Zupachina E.S., Szterenberga L.E., Jabłokow W.S.: Izuczenia strojenia uogolnych piastow dla wyjawlenija zon, opasnycch po wybrosam uglija i gaza. Trudy sowreszenija "Rozrabotka uogolnych miestorozdzenii na bolszych glubinach" Ugletechnizdat 1955.
- [6] Wrona B.: Badania sorpcyjna układow węgla kamienny - gaz. - Wyznaczenie charakterystyk sorpcyjnych metodą grawimetryczną. Dok. IBG-GIG, MR.I.26, 1982.

Recenzent: Doc. dr inż. Paweł KSZYSTOLIK

Wpłynęło do Redakcji w maju 1984 r.

УСЛОВИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ СОРЕЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ ИМЕЮЩИХ МЕСТО ПРИ НАСЫЩЕННОСТИ ГАЗАМИ УГЛЕЙ И УЗКОПОРИСТЫХ СОРЕБЕНТОВ

Р е з ю м е

В статье оговорены результаты исследований сорбции (CH_4 и CO) на микро-весах "Сартorius". Исследования дают возможность ознакомления с сорбцией проведенной на пробах отечественных и зарубежных а также на молекулярных ситах. Представленные исследования входят в научноисследовательский цикл проводимый в Отделе Борьбы с Газовой Угрозой Главного Горного Института Экспериментальной шахты "Барбара" в Миколове.

RESULTS OF TESTS ON THE SORPTIVE PHENOMENA OCCURING DURING SATURATION WITH GASES OF COAL AND NARROWLY POROUS SORBENTS

S u m m a r y

In the paper are presented results of tests on the sorption of gases (CH_4 and CO_2) on the "Sartorius" microbalance. The tests make it possible to learn about sorption carried out on home and foreign coal samples and on molecular screens. The presented tests constitute a research cycle conducted in the section of combatting gas hazards in the experimental coal mine "Barbara" in Mikołów, belonging to the Central Institute of Mining.