

GŁÓWNY INSTYTUT GÓRNICICTWA



PRACA DOKTORSKA

**Zastosowanie uniporowego i bidispersyjnego modelu
sorpcji metanu w węglu kamiennym**

mgr inż. Marcin Karbownik

Promotor:
dr hab. inż. Jerzy Krawczyk, prof. IMG PAN

Promotor pomocniczy:
dr inż. Katarzyna Godyń

Katowice 2022

Serdeczne podziękowanie składam promotorom pracy: Panu dr hab. inż. Jerzemu Krawczykowi, prof. IMG PAN, oraz Pani dr inż. Katarzynie Godyń, za opiekę naukową i cenne rady udzielone podczas realizacji pracy.

Dziękuję również Panu prof. dr hab. inż. Eugeniuszowi Krause, za wsparcie w trakcie przygotowania niniejszej pracy oraz dr inż. Tomaszowi Schlieterowi za pomoc w modelowaniu matematycznym.

Spis treści

Spis symboli	3
1. Wprowadzenie	6
2. Cel i główne założenia pracy	8
3. Aktualny stan wiedzy	9
3.1. Zagrożenie wyrzutami gazów i skał	9
3.2. Parametry opisujące właściwości układu węgiel-gaz	13
3.2.1. Parametry podstawowe	13
3.2.2. Parametry dodatkowe	17
3.3. Transport gazów w strukturach porowatych	20
3.3.1. Mechanizm dyfuzji gazów	20
3.3.2. Mechanizm filtracji	22
3.4. Opis modeli dyfuzji	23
3.4.1. Uniporowy model	24
3.4.2. Bidispersyjny model	26
3.4.3. Model dyfuzyjno-relaksacyjny Ficka (FDR)	29
3.5. Metody wykorzystywane do analiz sorpcji	30
3.5.1. Metody manometryczne	31
3.5.2. Metody wolumetryczne	32
3.5.3. Metody grawimetryczne	33
4. Aparatura i metodyka badawcza	35
4.1. Badanie kinetyki sorpcji – grawimetryczny system sorpcyjny	35
4.2. Właściwości fizykochemiczne – badanie zawartości części lotnych, popiołu i wilgoci higroskopijnej	38
4.3. Badania petrograficzne – badanie refleksyjności wityrynytu i składu macerałowego .	39
4.4. Modelowanie matematyczne i procedura identyfikacji	41
5. Materiał badawczy i obszar badań	43
6. Przedstawienie wyników badań laboratoryjnych prób węgla pobranych z kopalń Górnośląskiego Zagłębia Węglowego oraz ich analiza	47
6.1. Kształtowanie się zmian parametrów petrograficznych: refleksyjności wityrynytu i składu macerałowego	47
6.2. Przedstawienie przebiegu krzywych sorpcji oraz kształtowanie się zmian właściwości sorpcyjnych	66

7. Ocena jakości opisów modelowych	77
7.1. Dopasowanie modelu uniporowego do rzeczywistych przebiegów sorpcji	77
7.2. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do rzeczywistych przebiegów sorpcji	91
8. Możliwość zastosowania modelu uniporowego i bidispersyjnego w kontekście oceny występowania zjawisk gazogeodynamicznych	104
9. Opis opracowanej procedury badawczej	110
10. Wnioski	113
Bibliografia.....	116
Spis rysunków	126
Spis tabel	131

Spis symboli

Δp – wskaźnik intensywności desorpcji [kPa]

$\frac{D'_a}{R_a^2}$ – efektywna dyfuzyjność makroporów [s^{-1}]

$\frac{D'_i}{R_i^2}$ – efektywna dyfuzyjność mikroporów [s^{-1}]

\hat{q}_j – określa zmierzoną wartość stosunku $\frac{M_t}{M_\infty}$

C_a – stężenie sorbentu w fazie płynnej makroporów [$\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$]

C_i – stężenie sorbentu w fazie płynnej mikroporów [$\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$]

C_{sa} – stężenie sorbatu w fazie makroporów [$\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2}$]

C_{si} – stężenie sorbatu w fazie mikroporów [$\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2}$]

D'_F – efektywny współczynnik dyfuzji w modelu dyfuzyjno-relaksacyjnym Ficka [cm^2/s]

D_a – współczynnik dyfuzji dla makroporów [$\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$]

D'_a – efektywny współczynnik dyfuzji dla makroporów [$\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$]

D_e – efektywny współczynnik dyfuzji [$\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$]

D_i – współczynnik dyfuzji dla mikroporów [$\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$]

D'_i – efektywny współczynnik dyfuzji dla mikroporów [$\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$]

K_H – współczynnik liniowej izotermy Henry'ego [$\frac{\text{mol}}{\text{g} \times \text{bar}}$]

M_∞ – całkowita masa gazu zdeponowanego w ziarnach [g]

$M_{F\infty}$ – udział dyfuzji Ficka w stanie równowagi w modelu dyfuzyjno-relaksacyjnym Ficka

M_{Ft} – udział dyfuzji Ficka w modelu dyfuzyjno-relaksacyjnym Ficka

$M_{R\infty}$ – udział relaksacji polimerowej w stanie równowagi w modelu dyfuzyjno-relaksacyjnym Ficka

M_{Rt} – udział relaksacji polimerowej w modelu dyfuzyjno-relaksacyjnym Ficka

M_a – masa gazu zdeponowanego w makroporach w czasie t [g]

$M_{a\infty}$ – całkowita masa gazu zdeponowanego w makroporach [g]

M_i – masa gazu zdeponowanego w mikroporach w czasie t [g]

$M_{i\infty}$ – całkowita masa gazu zdeponowanego w mikroporach [g]

M_t – masa gazu zdeponowanego w czasie t [g]

R_0 – refleksyjność wityrytu [%]

R_a – promień makrosfer [cm]

R_i – promień mikrosfer [cm]

R_z – promień zastępczy ziarna [cm]

S_a – powierzchnia makroporów $\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^3}\right]$
 S_i – powierzchnia mikroporów $\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^3}\right]$
 V^a – części lotne [%]
 W_h – zawartość wilgoci higroskopijnej [%]
 a_m – maksymalna pojemność sorpcyjna przy ciśnieniu $p \rightarrow \infty$ (STP) $\left[\frac{\text{cm}^3}{\text{g}_{\text{csw}}}\right]$
 d_1 i d_2 – wielkości graniczne ziaren dla badanej klasy ziarnowej [cm]
 k_g – przepuszczalność [m^2]
 m_1 – masa tygla z odważką węgla [g]
 m_2 – masa tygla i nielotnej pozostałości po spaleniu [g]
 n_i – liczba mikrosfer na jednostkę objętości makrosfery
 p_1 – ciśnienie wejściowe [Pa]
 p_2 – ciśnienie wyjściowe przepływu [Pa]
 p_l – ciśnienie sorpcji połówkowej Langmuir'a [MPa]
 q_j – określa wartość $\frac{M_t}{M_\infty}$ wyznaczoną z odpowiedniego równania modelującego przebieg sorpcji
 r_a – odległość od centrum makrosfer [cm]
 r_i – odległość od centrum mikrosfer [cm]
 $t_{1/2}$ – połówkowy czas sorpcji [s]
 $\frac{\beta}{3\alpha}$ – bezwymiarowa zależność w modelu bidispersyjnym
 θ_F – współczynnik $\frac{M_{F\infty}}{M_\infty}$
 ϵ_a – współczynnik porowatości makroporów
 ϵ_i – współczynnik porowatości mikroporów
 a – pojemność sorpcyjna $\left[\frac{\text{cm}^3 \text{CH}_4}{\text{g}_{\text{csw}}}\right]$
 a_{csw} – pojemność sorpcyjna w przeliczeniu na czystą substancję węglową (csw) $\left[\frac{\text{cm}^3 \text{CH}_4}{\text{g}_{\text{csw}}}\right]$
 D_e – efektywny współczynnik dyfuzji $\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right]$
 f – zwięzłość węgla
 I^{mmf} – zawartość inertynitu w przeliczeniu na czystą zawartość węgla (mineral matter free) [%]
 L – długość próbki [m]
 l – objętość przesiewu z objętościomierza [mm]
 L^{mmf} – zawartość liptynitu w przeliczeniu na czystą zawartość węgla (mineral matter free) [%]
 M_a – wielkość sorpcji metanu w makroporach w stanie równowagi
 M_i – wielkość sorpcji metanu w mikroporach w stanie równowagi
 M_o – zawartość metanu pochodzenia naturalnego w węglu (metanonośność) $\left[\frac{\text{m}^3 \text{CH}_4}{\text{Mg}_{\text{csw}}}\right]$

MSE – błąd średniokwadratowy

p – ciśnienie [hPa]

Q – wydatek $\left[\frac{\text{m}^3}{\text{s}}\right]$

r – odległość od środka ziarna [mm]

R – promień zewnętrzny ziarna [mm]

S – pole przekroju poprzecznego próbki [m^2]

V^{daf} – zawartość części lotnych [%]

W_h – zawartość wilgoci higroskopijnej [%]

Wt^{mmf} – zawartość wityrynytu w przeliczeniu na czystą zawartość węgla (mineral matter free) [%]

A – zawartość popiołu [%]

D – współczynnik dyfuzji $\left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}}\right]$

$a(p)$ – objętość zaadsorbowanego metanu przy ciśnieniu p (STP) $\left[\frac{\text{cm}^3}{\text{g}_{\text{CSW}}}\right]$

c – stężenie substancji [mol/m^3]

k – współczynnik filtracji $\left[\frac{\text{m}^2}{\text{Pa} \times \text{s}}\right]$

n – współczynnik załamania światła

p – ciśnienie równowagowe metanu [MPa]

r – odległość od środka ziarna [m]

t – czas [s]

v – prędkość filtracji $\left[\frac{\text{m}}{\text{s}}\right]$

x – położenie [m]

α – parametr bezwymiarowy sorpcji w modelu bidispersyjnym

β – parametr bezwymiarowy sorpcji w modelu bidispersyjnym

λ – długość fali [nm]

μ – współczynnik lepkości dynamicznej [$\text{Pa} \times \text{s}$]

1. Wprowadzenie

Węgiel kamienny jest kopalnym paliwem stałym, określanym jako kaustobiolit tj. palna skała osadowa pochodzenia organicznego, która zbudowana jest głównie z pierwiastków takich jak węgiel (C), wodór (H), tlen (O), azot (N) oraz siarki (S) (Probierz, 2012). Węgiel kamienny charakteryzuje się zmiennym składem chemicznym i właściwościami fizycznymi (połysk, barwa, zwięzłość) i tworzy różniący się stopniem uwęglenia szereg węglowy: Torf → Węgiel brunatny → Węgiel kamienny → Antracyt → Grafit. W powyższym szeregu węglowym obserwowana jest zależność wzrastającej zawartości pierwiastka C w stosunku do malejącej zawartości wodoru i tlenu.

Analiza zjawisk związanych z transportem gazu w strukturze węgla kamiennego ma istotne znaczenie w kontekście zapobiegania zagrożeniom naturalnym takim jak zagrożenie metanowe oraz wyrzutami gazów i skał. Stale prowadzone są wielokierunkowe badania mające na celu jak najlepsze rozpoznanie zjawiska związanego z właściwościami układu węgiel-gaz oraz jego zmianami w zależności od warunków górniczych, oraz geologicznych. W związku ze wzrostem nasycenia złoża metanem oraz coraz wyższą aktywnością sejsmiczną górotworu wraz z głębokością prowadzenia robót górniczych (Krause, 2005; Godyń i in., 2009; Szlązak, 2013), podstawne jest zwiększanie poziomu bezpieczeństwa poprzez prowadzenie badań zmierzających do lepszego zrozumienia zjawiska transportu gazu w strukturze węgla. Dzięki badaniom kinetyki akumulacji oraz uwalniania gazu dostarczana jest cenna informacja dotycząca jego obecności w pokładach węgla, oraz możliwości gwałtownego wypływu. Wysoka dyfuzyjność towarzyszy strefom zaburzeń tektonicznych, które są niekorzystne ze względu na możliwości występowania zjawisk gazogeodynamicznych (Karbownik i in., 2021). Kinetyka przebiegu procesów transportu metanu w obrębie struktury węglowej zależy od wielu czynników. W szczególności wewnętrzna struktura badanego węgla jest kluczowym elementem mającym wpływ na tempo akumulacji/uwalniania metanu w węglu (Wierzbicki i Skoczylas, 2010).

Dotychczas prowadzone badania dowodzą, iż węgle pochodzące z rejonów zaburzeń geologicznych posiadają charakterystyczne, odmienne cechy strukturalno-teksturalne (Godyń, 2016; Godyń i Kozusnikova, 2019) i wykazują osobliwe właściwości w zakresie kinetyki procesów akumulacji/uwalniania gazów. Taki strukturalnie odmieniony węgiel, stanowi połączenie dwóch czynników, które zwiększają ryzyko wystąpienia zjawisk gazogeodynamicznych, takich jak wyrzut gazów i skał. W stosunku do typowych węgli, posiada osłabione właściwości mechaniczne, a co za tym idzie, jest on w stanie uwolnić w tym samym czasie znacznie większą ilość gazu.

Szeroko pojęta tematyka rozprawy doktorskiej skupia się wokół analizy i interpretacji zagadnień transportu metanu w strukturze węgla kamiennego. W ramach pracy przeprowadzono analizę możliwości zastosowania modelu uniporowego i bidispersyjnego sorpcji/dyfuzji, w celu wyznaczenia parametrów znajdujących się w rozwiązaniach matematycznych, określających szybkość przebiegu procesów transportu gazu w strukturze węgla. Analizowano również wpływ petrografii węgla na możliwości aplikacji powyższych modeli.

Jednym z kluczowych parametrów opisujących kinetykę sorpcji metanu, dających cenną informację o możliwych zmianach strukturalnych węgla, mogących świadczyć o bliskości występowania zaburzeń tektonicznych, jest efektywny współczynnik dyfuzji D_e . Wynika on z rozwiązania drugiego prawa Ficka (Timofiejew 1967; Hobler, 1976) przy zastosowaniu wielu założeń upraszczających. Wśród nich jest między innymi założenie, że matryca węglowa składa się wyłącznie z jednego rodzaju porów – mikroporów. W rzeczywistości mamy do czynienia z co najmniej dwoma różnymi (połączonymi ze sobą) mechanizmami związanymi z dyfuzją metanu z mikroporowatej matrycy oraz przepływami zachodzącymi w szczelinach i makroporach (Keshavarz i in., 2017). Aktualnie, w Polsce, do opisów kinetyki sorpcji metanu na węglu kamiennym wykorzystuje się wyłącznie model uniporowy, opisujący kinetykę sorpcji/dyfuzji za pomocą efektywnego współczynnika dyfuzji z rozwiązania Cranka (Crank, 1975).

Rozpoznanie literaturowe wskazuje, że istnieje związek pomiędzy stopniem uwęglenia oraz składem macerałowym a kinetyką dyfuzji gazu (Crosdale i in., 1998, Laxminarayana i Crosdale, 1999, Godyń i Dutka, 2018). Zmiana struktury porowatej związana jest ściśle ze zmianą stopnia uwęglenia, a pory różnią się między sobą kształtem i wielkością (Bukowska i in., 2012). Określono, że dyfuzyjność węgla zmniejsza się wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia ze względu na wzrost udziału mikroporów w jego strukturze (Bush i in., 2004). Stwierdzono również, że osiągnięcie równowagi sorpcyjnej jest szybsze dla węgla o niskim stopniu uwęglenia, niż w przypadku węgla o wysokim stopniu uwęglenia (Li i in., 2010).

Procesy migracji gazów, sorpcji i desorpcji są również przedmiotem modelowania metodami numerycznymi (Crosdale i in., 1998; Clarkson i Bustin, 1999a; Pan i in., 2010; Dang i in., 2017; Li i in., 2019). Wyniki symulacji mogą w istotnym stopniu zależeć od dopasowania do rzeczywistych właściwości ośrodka. Określenie parametrów modelu uniporowego oraz bidispersyjnego umożliwia użycie go do analiz numerycznych.

2. Cel i główne założenia pracy

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej była ocena zakresu stosowania uniporowego i bidispersyjnego modelu do uzyskania wiedzy dotyczącej kinetyki sorpcji i dyfuzji metanu w strukturze węgla kamiennego. Ze względu na zróżnicowanie typów węgla, różnorodność jego właściwości oraz rozbudowaną strukturę, nie jest możliwe precyzyjne opisanie kinetyki sorpcji metanu w sposób uniwersalny, na podstawie uproszczonych wzorów, nieuwzględniających zmienności jego budowy oraz rodzaju porów (mikropory i makropory).

Dla realizacji celu pracy przeprowadzono badania laboratoryjne związane z analizą sorpcji i petrografią dla prób węgla pobranych z kopalń Górnośląskiego Zagłębia Węglowego w latach 2010 – 2021. Wytypowane do badań węgle posiadały zróżnicowane cechy petrograficzne (różny stopień uwęglenia oraz skład macerałowy) i różnorodne parametry fizykochemiczne. W ramach rozprawy przeprowadzono również modelowanie matematyczne i implementację modeli do rzeczywistych przebiegów kinetyki sorpcji. Do kinetyk procesu sorpcji na węglu kamiennym dopasowano przebiegi modelowe przy zastosowaniu modeli uniporowego oraz bidispersyjnego, co pozwoliło na wyznaczenie odpowiednich współczynników znajdujących się w rozwiązaniach matematycznych. Dotychczas do opisu kinetyki sorpcji metanu na węglu kamiennym wykorzystywano właściwie wyłącznie pierwszy z modeli, opisując kinetykę sorpcji/dyfuzji za pomocą efektywnego współczynnika dyfuzji D_e z rozwiązania Cranka (Crank, 1975), wynikającego z drugiego prawa Ficka (Hobler, 1976). Przeprowadzone badania pozwoliły na ocenę jakości opisów modelowych oraz określenie właściwości węgla (skład macerałowy, stopień uwęglenia), dla których model uniporowy jest akceptowalny, a kiedy konieczne staje się zastosowanie modelu bidispersyjnego. Niniejsze rozważania odnoszą się do węgla z Górnośląskiego Zagłębia Węglowego, natomiast uzyskane wyniki, ze względu na zróżnicowanie analizowanych prób, mogą znaleźć swoje zastosowanie dla węgla kamiennych globalnie.

Wyniki pracy pozwoliły na wyznaczenie odpowiednich współczynników znajdujących się w rozwiązaniach matematycznych, które opisują szybkość przebiegu sorpcji/dyfuzji w węglu. Dla obydwu modeli poszukiwany był nieznan zestaw parametrów odpowiednio:

$\frac{D_e}{R_z^2}$, D_e – dla modelu uniporowego, oraz $\frac{D'_a}{R_a^2}$, $\frac{D'_i}{R_i^2}$, α i $\frac{\beta}{3\alpha}$ – dla modelu bidispersyjnego.

3. Aktualny stan wiedzy

3.1. Zagrożenie wyrzutami gazów i skał

Zagrożenie wyrzutami gazów i skał należy do jednego z najbardziej niebezpiecznych zagrożeń naturalnych spotykanych w górnictwie podziemnym, głównie ze względu na skomplikowany mechanizm jego występowania. Spotykane zagrożenia można podzielić na technologiczne i naturalne. Najbardziej skomplikowane i najtrudniejsze w opisie są zagrożenia, które związane są ze zjawiskami o charakterze dynamicznym. Właśnie do tych zjawisk zaliczane jest zagrożenie wyrzutami gazów i skał (Olajossy, 1993; Frączek, 2006; Frączek, 2007; Krause, 2007; Krawczyk, 2010; Wierzbicki, 2011; Szlązak, 2013, Skoczylas i Wierzbicki, 2015). W zjawiskach tych, które określono mianem zjawisk gazogeodynamicznych, występuje szybkie pęknięcie i kruszenie gazonośnej calizny węglowej lub skalnej, czemu może dodatkowo towarzyszyć transport rozdrobnionego węgla lub skał do wyrobiska i zwiększone wydzielanie gazu (Majcherczyk i Jakubów, 2007). Zjawiska gazogeodynamiczne w przodkach głównych, przygotowawczych i eksploatacyjnych wyrobisk charakteryzują się szybko przebiegającym niszczeniem przyprzodkowej części gazonośnego masywu węglowego lub skalnego pod działaniem ciśnienia górotworu, ciśnienia gazu i ciężaru własnego węgla, którym towarzyszy wyrzut lub obwał węgla (skały) do wyrobiska górniczego. Zjawisku temu towarzyszy podwyższony wypływ gazów. Wyrzut gazów i skał można określić zatem jako gwałtowny i niekontrolowany wypływ gazów złożowych oraz przemieszczenie się mas skalnych do wyrobisk górniczych kopalni, który powoduje zakłócenia i zagrożenia wymykające się spod systemów kontrolnych i zabezpieczających (Kozłowski i in., 2014).

Podstawowym czynnikiem powodującym wyrzut jest zgromadzony w caliznie węglowej gaz. Podczas wykonywania robót górniczych w kopalniach węgla kamiennego pracom towarzyszą określone zagrożenia, które wzrastają w miarę eksploatacji na coraz większych głębokościach. Wzrost metanowości pokładów węgla, przy jednoczesnym obniżeniu jego przepuszczalności, przyczynia się do wzrostu zagrożenia wyrzutami gazów i skał. Gaz może być akumulowany pod ciśnieniem w szczelinach calizny górotworu. Sytuacja, w której dochodzi do znacznego przekroczenia ciśnienia gazu w stosunku do ciśnienia atmosferycznego, powoduje nagromadzenie ogromnych ilości energii potencjalnej. Energia ta może zostać uwolniona w wyniku szybkiej dekompresji, wywołując zjawisko gazogeodynamiczne, jakim jest wyrzut gazów i skał (Topolnicki, 1999).

U źródeł tego, niejednokrotnie dramatycznego zjawiska, leżą między innymi pewne własności węgla. Ich niekorzystny splot w połączeniu ze specyficznymi warunkami górnictwo-geologicznymi mogą sprzyjać możliwości wystąpienia wyrzutu gazów i skał. Do takich własności należą między innymi skład macerałowy, stopień uwęglenia czy właściwości sorpcyjne, których lepszemu rozpoznaniu będzie poświęcona niniejsza praca. Najwyższy poziom zagrożenia zjawiskami gazogeodynamicznymi, w tym zagrożenia wyrzutami gazów i skał, występował w kopalniach nieczynnego już Dolnośląskiego Zagłębia Węglowego. W latach 1894-1994 w kopalniach dolnośląskich doszło do 1733 wyrzutów węgla i gazu, w których zginęło 509 górników (Wyższy Urząd Górniczy, 2007). W kopalniach Górnośląskiego Zagłębia Węglowego zjawisko wyrzutów gazów i skał występowało jednostkowo i lokalnie. Najbliższe zdarzenia związane z wyrzutami gazów i skał w górnictwie węgla kamiennego miały miejsce w roku 2002 na kopalni KWK „Pniówek”, gdzie wyrzut metanu i skał spowodował wypchnięcie do wyrobiska ok. 250 m³ rozdrobnionego węgla i wydzielenie ok. 55 000 m³ metanu, w 2005 roku na kopalni KWK „Zofiówka” gdzie doszło do przemieszczenia ok. 320 m³ mas powyrzutowych i wydzielenia się 16 584 m³ metanu, oraz na kopalni KWK „Budryk” w roku 2012 (Wyższy Urząd Górniczy, 2014). W latach 2012 – 2020 nie doszło do wyrzutu gazów i skał w warunkach polskiego górnictwa węgla kamiennego (Wyższy Urząd Górniczy, 2018; 2019; 2021). W 2009 roku w kopalni Rudna, należącej do KGHM Polska Miedź S.A., doszło do niekontrolowanego wyrzutu gazów i skał. Natomiast w 2015 oraz 2018 roku do podobnych zjawisk gazogeodynamicznych doszło także w kopalni „Polkowice-Sieroszowice” (WUG Inf. Nr 42/2015/EW, 2015; WUG Inf. Nr 19/2018/EW, 2018). Wyrzut nastąpił w skałach miedzionośnych, wysokoporowatych dolomitach, a gazem odpowiedzialnym za wyrzut był najprawdopodobniej azot (Biliński i in., 2015; Kania i Janiga, 2018). Wystąpienie wyżej opisanych zdarzeń potwierdza, że polskie kopalnie, przy obecnych warunkach górniczych i geologicznych są wciąż narażone na występowanie zjawisk związanych z wyrzutami gazów i skał.

Do cech charakterystycznych węgli skłonnych do wyrzutów należą wysoka porowatość i szczelinowatość, co powoduje szybką desorpcję gazu. Duża dynamika wydzielania się gazu z węgla to tylko jedna z faz procesu rozwoju nagłego wyrzutu. Węgiel o strukturze naruszonej, który zagrożony jest wyrzutem, nie tylko ulega szybkiemu niszczeniu pod wpływem ciśnienia górotworu, ale również jego rozdrobnienie powoduje większą dynamikę wydzielania gazu (Patyńska i Kidybiński, 2008). Cechy charakterystyczne dla pokładów węgla skłonnych do wyrzutu to także obecność uskoków oraz średni stopień

uwęglenia, dla którego R_0 wynosi około 1 – 1,2%. Dla takiego zakresu uwęglenia węgiel jest najbardziej kruchy i skłonny do pękania (Godyń i Kozusnikova, 2019; Godyń i Dutka, 2021).

W Polskim górnictwie zagrożenie wyrzutami gazów i skał zostało uregulowane prawnie na podstawie *Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 29 stycznia 2013 r. w sprawie zagrożeń naturalnych w zakładach górniczych*. Na podstawie powyższego rozporządzenia jako podstawowe kryterium oceny zagrożenia wyrzutami gazów i skał jest możliwość zaistnienia następujących zjawisk gazogeodynamicznych (Rozporządzenie Ministra Środowiska, 2013):

- I. „Wyrzutu gazów i skał, będące dynamicznym przemieszczeniem rozkruszonych skał lub kopaliny z kaliny węglowej do wyrobiska, lub jego części, poprzez energię gazów wydzielonych z górotworu w wyniku działania czynników geologiczno-górnictwowych, które może spowodować w wyrobisku lub jego części:
 - a) zjawiska akustyczne,
 - b) podmuch powietrza,
 - c) uszkodzenie jego obudowy lub znajdujących się w nim maszyn i urządzeń,
 - d) powstanie kawerny powyrzutowej, będącej pustką w jego stropie, spągu lub ociosie,
 - e) zaburzenie w jego przewietrzaniu,
 - f) nagromadzenie się gazów o wartości stężenia, która może spowodować ich wybuch,
 - g) powstanie atmosfery niezdanej do oddychania,
- II. Nagłego wypływu gazów z górotworu do wyrobiska, lub jego części, zwanego dalej „nagłym wypływem gazów”, będącego zachodzącym w krótkim okresie intensywnym – niezwiązanym ze skutkami zawału, tąpnięcia lub odgazowania urobionych skał albo węgla lub niezwiązanym z zaburzeniami w przewietrzaniu wyrobiska – wydzielaniem się gazów z górotworu, które może spowodować w wyrobisku lub jego części:
 - a) nagromadzenie się gazów o wartości stężenia, która może spowodować ich wybuch
 - b) powstanie atmosfery niezdanej do oddychania.”

W powyższym *Rozporządzeniu Ministra Środowiska* ustalono trzy kategorie zagrożenia wyrzutami gazów i skał (Rozporządzenie Ministra Środowiska, 2013):

- I. „Do I kategorii zagrożenia wyrzutami gazów i skał zalicza się pokład lub jego część, jeżeli metanonośność wynosi od 4,5 do 8 $\text{m}^3\text{CH}_4/\text{Mg}_{\text{csw}}$ w przeliczeniu na czystą substancję węglową, przy czym wskaźnik zwięzłości węgla jest mniejszy niż 0,3 lub intensywność desorpcji metanu jest większa niż 1,2 kPa.

- II. Do II kategorii zagrożenia wyrzutami gazów i skał zalicza się pokład lub jego część, jeżeli metanonośność jest większa niż $8 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{Mg}_{\text{csw}}$ w przeliczeniu na czystą substancję węglową, przy czym wskaźnik zwięzłości węgla jest mniejszy niż 0,3 lub intensywność desorpcji metanu jest większa niż 1,2 kPa.
- III. Do III kategorii zagrożenia wyrzutami gazów i skał zalicza się pokład lub jego część, jeżeli:
- a) zaistniał wyrzut gazów i skał,
 - b) zaistniał nagły wypływ gazów,
 - c) zaistniały warunki opisane dla II kategorii oraz wystąpiła co najmniej jedna z następujących okoliczności:
 - i. zwiększona objętość zwiercin w czasie wiercenia otworów, wyrażona w dm^3 uzyskanych z 1 m bieżącego otworu badawczego wierzonego wiertarkami obrotowymi o średnicy wiertła 42 mm,
 - ii. wydmuchy zwiercin i gazów w czasie wiercenia otworów badawczych wiertarkami obrotowymi o średnicy wiertła 42 mm,
 - iii. zakleszczanie lub wypychanie wiertła w czasie wiercenia otworów badawczych wiertarkami obrotowymi o średnicy wiertła 42 mm,
 - iv. odpryskiwanie węgla z ociosów i czoła przodka oraz trzaski w głębi calizny węglowej,
 - v. nagły wzrost metanowości względnej lub bezwzględnej,
 - vi. zwiększone wydzielanie się gazów po robotach strzałowych,
 - vii. zwiększone ilości urobku i jego rozrzucenie na większą odległość od przodka mimo braku zmiany technologii wykonywania robót strzałowych,
 - viii. zmniejszone zwięzłości i zmiany struktury węgla w czasie prowadzenia wyrobiska,
 - ix. wydzielanie lub wykraplanie wody na powierzchni calizny węglowej,
 - x. zmiana barwy węgla na powierzchni calizny węglowej.”

Metody rozpoznawania i zwalczania zagrożenia wyrzutami gazów i skał określają odnośne przepisy *Rozporządzenia Ministra Energii z dnia 23 listopada 2016 r. w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących prowadzenia ruchu podziemnych zakładów górniczych*, które opisane zostały w *Rozdziale 4* oraz *Załączniku nr 3* do niniejszego rozporządzenia. Powyższe przepisy koncentrują się głównie na sposobach oceny (rozpoznawania) i prognozowania stanu zagrożenia wyrzutami gazów i skał, prowadzeniu robót górniczych

w warunkach występowania zagrożenia wyrzutami gazów i skał, w szczególności w doborze środków zabezpieczających dla drążonych wyrobisk korytarzowych. Określone zostało, w jakim zakresie i z jaką częstotliwością powinny być wykonywane pomiary wskaźników stanu zagrożenia, w zależności od zaliczenia złoża (pokładu lub jego części) do odpowiedniej kategorii zagrożenia wyrzutami gazów i skał. W przepisach usystematyzowano również sposób wykonywania otworów rozpoznawczych w zależności od technologii drążenia wyrobisk korytarzowych, w celu określenia zaburzeń geologicznych (Rozporządzenie Ministra Energii, 2016).

Podstawą rozpatrywania pokładów węgla pod kątem możliwości wystąpienia zagrożenia wyrzutami gazów i skał przyjmuje się cztery zasadnicze parametry:

- wystąpienie zjawiska gazogeodynamicznego w pokładzie,
- zawartości metanu pochodzenia naturalnego w węglu (metanonośności) M_o , powyżej wartości $4,5 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{Mg}_{\text{csw}}$,
- wskaźnika intensywności desorpcji metanu z węgla Δp , powyżej 1,2 kPa,
- zwięzłość węgla f , poniżej 0,3.

Oprócz wykonywania pomiarów wyżej wymienionych parametrów (wskaźników), w wyrobiskach korytarzowych drążonych w nienaruszonych robotami eksploatacyjnymi częściach złoża w pokładach zagrożonych wyrzutami gazów i skał wykonuje się dodatkowo pomiary: zawartości części lotnych i własności sorpcyjnych węgla (zgodnie z Par. 380 *Rozporządzenia Ministra Energii z dnia 23 listopada 2016 r. w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących prowadzenia ruchu podziemnych zakładów górniczych*). Usystematyzowano również, że kryteria oceny stanu zagrożenia wyrzutami gazu i skał na podstawie własności sorpcyjnych i zawartości części lotnych w węglu określone są przez rzeczoznawcę.

3.2. Parametry opisujące właściwości układu węgiel-gaz

3.2.1. Parametry podstawowe

Parametry, które decydują o zaliczeniu pokładu węgla do odpowiedniej kategorii zagrożenia wyrzutami gazów i skał, można podzielić na podstawowe i dodatkowe. Do parametrów podstawowych, wspomnianych w rozdziale 3.1, należą: wystąpienie zjawiska gazogeodynamicznego w pokładzie, metanonośność M_o , zwięzłość węgla f oraz wskaźnik intensywności desorpcji Δp .

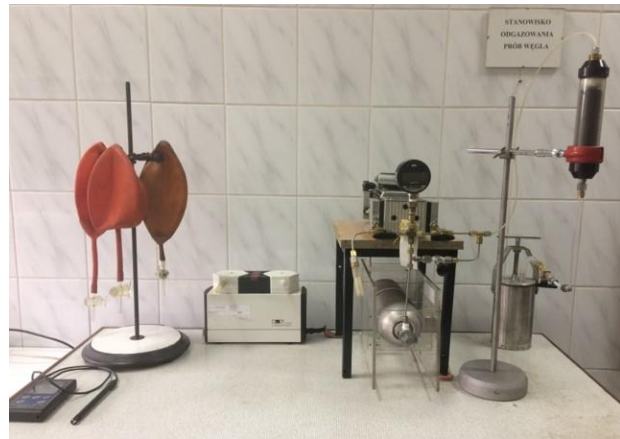
Podstawową metodą oznaczania zawartości metanu pochodzenia naturalnego w węglu (metanonośności) jest metoda bezpośrednia wykonywana przez rzeczoznawcę, co usystematyzowane zostało w *Rozporządzeniu Ministra Energii z dnia 23 listopada 2016 r. w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących prowadzenia ruchu podziemnych zakładów górniczych* (Rozporządzenie Ministra Energii, 2016). Metanonośność interpretowana jest jako zawartość metanu pochodzenia naturalnego w głębi calizny węglowej w przeliczeniu na jednostkę masy czystej substancji węglowej podawana w $\text{m}^3 \text{CH}_4$, przeliczana na Mg (tonę) czystej substancji węglowej (csw).

Obecnie w polskim górnictwie metodą stosowaną do oznaczania metanonośności jest metoda bezpośrednia zwiercinowa oznaczania metanonośności w pokładach węgla kamiennego, nazywana również metodą jednofazowej degazacji próżniowej. Badania wykonywane są zgodnie z ww. *Rozporządzeniem Ministra Energii* (2016) oraz wymaganiami normy PN-G-44200: 2013-10.

Metoda polega na pobraniu zwiercinowych prób węgla do hermetycznie zamykanych pojemników stalowych z kulami. W pokładzie lub warstwie węgla, w przodku wyrobiska drążonego co najmniej jedną dobę w przeddzień pobrania próbek, wykonuje się dwa otwory oddalone od siebie o minimum 1 m. Otwory wykonuje się do głębokości 4 m i podczas wiercenia zbiera się uzyskiwane zwierciny, które następnie przesiewane są na sitach. Część zwiercin umieszczana jest w pojemniku hermetycznym (rysunek 3.1) ze stalowymi kulami, a niższą frakcją wykorzystuje się w celu oznaczenia wskaźnika intensywności desorpcji z wykorzystaniem manometru cieczowego DMC-2. Do badań pobiera się dwie próby węgla, które umieszczane są w pojemnikach hermetycznych. Następnie należy je przetransportować do laboratorium i rozpocząć badanie najszybciej jak to możliwe. Pojemniki umieszcza się w specjalnej wytrząsarce mechanicznej, która ma za zadanie zmielić węgiel za pomocą kul stalowych umieszczonych wewnątrz pojemników.



Rys. 3.1. Pojemniki hermetyczne do poboru prób węgla



Rys. 3.2. Stanowisko i aparat MOD-2 do odgazowania prób węgla

Po zakończeniu rozdrabniania, próbki odgazowuje się, wykorzystując do tego celu aparat do odgazowania próbek węgla MOD-2 (rysunek 3.2). Gaz uzyskany w wyniku odgazowania próżniowego poddaje się analizie chromatograficznej w celu określenia składu gazów, w tym metanu. Pozostałą po odgazowaniu próbkę węgla poddaje się analizie fizykochemicznej w celu oznaczenia zawartości popiołu, wilgoci przemijającej, wilgoci higroskopijnej, części lotnych oraz gęstości rzeczywistej, w oparciu o przyjęte normy i procedury. Uzyskane w poszczególnych etapach wyniki wykorzystywane są do końcowego obliczenia zawartości metanu pochodzenia naturalnego w węglu. Wyliczoną wartość, w oparciu o normę, koryguje się za pomocą współczynnika strat wynoszącego 1,12. Straty korygowane są w związku z potencjalnymi stratami gazu występującymi na etapie poboru próbki węgla do badań (PN-G-44200: 2013-10).

Kolejnym z parametrów określających skłonność pokładu węgla do występowania zjawisk gazogodynamicznych (wyrzutami gazów i skał) jest wskaźnik zwięzłości f , którego wykonanie opisano w normie branżowej BN-77/8704-13 Węgiel kamienny – Oznaczenie wskaźnika zwięzłości metodą tłuczenia. Metoda polega na tłuczeniu w ustalonych warunkach określonej masy węgla, następnie oznaczeniu objętości uzyskanych ziaren o wielkości poniżej 0,5 mm. Wynik końcowy obliczany jest ze wzoru (1) i (2) lub odczytywany z tablicy wzorcowej zawartej w normie.

Pierwotne próbki do badań pobiera się bezpośrednio z pokładu węgla według wytycznych określonych w normie. Kawalki węgla lub jego przerosty z próbki pierwotnej, rozdrabnia się młotkiem tak, aby otrzymać możliwie jak najwięcej ziaren o wielkości 10 – 20 mm. Przygotowana próbka węgla o wielkości ziaren przedstawionej powyżej nazywana jest próbką analityczną. Przygotowaną próbkę 50 g poddaje się tłuczeniu

w specjalnej rurze (rysunek 3.3 i 3.4) spuszczać bijak pięć razy. Dla próbek miękkich czynność powtarza się 3 razy, a dla twardych 5 razy. Uzyskany materiał przesiewa się na sicie 0,5 mm i mierzy objętość uzyskanego przesiewu za pomocą objętościomierza. Wskaźnik zwięzłości oblicza się według następujących wzorów (BN-77/8704-13, 1978):

Dla węgla miękkich:

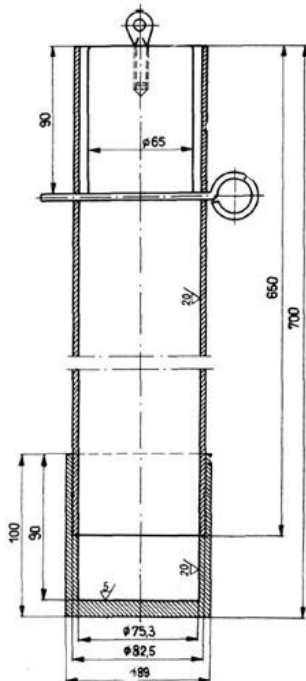
$$f = \frac{62}{l} \quad (1)$$

Dla węgla twardych:

$$f = \frac{103}{l} \quad (2)$$

Gdzie:

l – objętość przesiewu odczytana z objętościomierza [mm].



Rys. 3.3. Schemat przyrządu do tłuczenia skał stosowanego do oznaczania wskaźnika zwięzłości (BN-77/8704-13, 1978)



Rys. 3.4. Przyrząd do tłuczenia skał stosowany do oznaczania wskaźnika zwięzłości

Trzecim z parametrów podstawowych oznaczanych podczas określania skłonności pokładów węgla do występowania zjawisk gazogeodynamicznych jest wskaźnik intensywności desorpcji Δp oznaczany na podstawie normy PN-G-04567:1996 Węgiel kamienny – Oznaczanie wskaźnika intensywności desorpcji gazów. Jest to wielkość charakteryzująca ilość metanu uwalnianego z próbki węgla o określonej masie i klasie ziarnowej w ustalonym czasie. Badanie polega na określeniu przyrostu ciśnienia

wynikającego z wydzielania się gazu z próbki węgla umieszczonej w desorbometrze manometrycznym DMC-2 (rysunek 3.5).

Badanie przeprowadza się wykonując otwory badawcze w pokładzie węgla, w przodku drążonego wyrobiska, pobierając zwierciny z głębokości 2,5 do 3,0 m, oraz 5,5 do 6,0 m w czasie maksymalnie 120 s od rozpoczęcia wiercenia. Pobraną próbkę zwiercin przesiewa się na zestawie sit 0,5 – 1 mm, co stanowi próbkę analityczną, którą umieszcza się w desorbometrze i dokonuje pomiaru wskaźnika intensywności desorpcji gazu w czasie kolejnych 120 s. Wynik uzyskuje się spośród co najmniej 4 próbek analitycznych pobranych z dwóch otworów.



Rys. 3.5. Desorbometr manometryczny cieczowy DMC-2 wraz z dedykowanym sitem

3.2.2. Parametry dodatkowe

Obok parametrów podstawowych oznaczanych obligatoryjnie podczas szacowania poziomu zagrożenia wyrzutami gazów i skał, oznaczane są parametry dodatkowe, takie jak zawartość części lotnych V^{daf} oraz własności sorpcyjne: pojemność sorpcyjna a , efektywny współczynnik dyfuzji D_e czy izoterma sorpcji $a(p)$. Powyższe parametry wykorzystywane są jako uzupełnienie dające cenne informacje przy sporządzaniu przez rzeczoznawcę opracowań wykonywanych na zlecenie kopalń, które dotyczą zagrożenia wyrzutami gazów i skał.

Zawartość części lotnych w paliwach stałych należy interpretować jako ubytek masy próbki analitycznej wynikający z termicznej destrukcji paliwa podczas pirolizy tj. ogrzewania bez dostępu powietrza, prowadzonej w określonych normą warunkach (PN-G-04516:1998 Paliwa stałe – Oznaczanie zawartości części lotnych metodą wagową). Końcowy wynik

oznaczenia pomniejszany jest o zawartość wilgoci odparowującej podczas badania. Zawartość części lotnych jest parametrem podstawowym, który charakteryzuje paliwa stałe pod kątem stopnia zaawansowania procesów naturalnego uwęglenia, a dla węgla kamiennych stanowi podstawowy parametr służący do ich klasyfikacji według typów (Brzeżański, 2017).

Pojemność sorpcyjna a jest parametrem określającym miarę zdolności do sorbowania par i gazów. Zależy jest on od wielu czynników, do których zaliczane są między innymi (Dutka i in., 2009a; Godyń i Dutka, 2018):

- typ węgla – stopień rozwinięcia struktury wewnętrznej oraz skład macerałowy,
- stopień uwęglenia – określany między innymi przez refleksyjność wityrynytu R_0 ,
- rodzaj gazu – jego ciśnienie i temperatura,
- obecność innych sorbatów (w szczególności wilgoci),
- zawartość popiołu i inne.

Pojemność sorpcyjna węgla a jest istotnym parametrem decydującym o całkowitej zawartości metanu w pokładzie, która wyznaczana jest w stanie równowagi sorpcyjnej. Określa ilość gazu, który związany jest sorpcyjnie w jednostkowej masie próbki przy określonym, stałym ciśnieniu i temperaturze (Godyń i Dutka, 2018). Wielkość tego parametru wyrażana jest w $\text{cm}^3 \text{CH}_4/\text{g}_{\text{csw}}$. Jego największe możliwości interpretacyjne uzyskuje się przy jego zestawieniu z metanonośnością. Różnica pomiędzy tymi wartościami określa ilość gazu desorbowlanego. Analiza różnic pomiędzy metanonośnością i pojemnością sorpcyjną niesie ze sobą informację o możliwym ciśnieniu złożowym występującym w pokładzie węgla kamiennego. Szczególnie niebezpieczne warunki charakteryzują się wysoką metanonośnością, przy niskiej pojemności sorpcyjnej (Kudasik, 2012), wówczas występują warunki sprzyjające akumulacji metanu wolnego w matrycy węglowej. Pojemność sorpcyjna definiowana jest jako objętość metanu zaadsorbowanego na próbce na 1 gram masy węgla [cm^3 / g]. Parametr ten ustala się na poziomie równowagi sorpcyjnej, w warunkach ciśnienia $p = 1000 \text{ hPa} = 1 \text{ bar}$.

Na pojemność sorpcyjną oraz inne właściwości sorpcyjne węgla, zasadniczy wpływ ma stopień uwęglenia (Godyń i Dutka, 2018). Wzrost stopnia uwęglenia wynika zarówno z wieku pokładu węgla kamiennego, jak i głębokości jego zalegania. Jest to szczególnie ważne w tych rejonach, w których pokłady węgla ułożone są w sposób nieodpowiadający ich kolejności lub są zniekształcone tektonicznie. Zależność pomiędzy stopniem uwęglenia a pojemnością sorpcyjną na obszarze Górnośląskiego Zagłębia Węglowego była przedmiotem wcześniejszych badań (Kotas, 1994; Kędzior, 2009).

W literaturze opisywano również wpływ składu macerałowego na pojemność sorpcyjną. W prowadzonych wcześniej badaniach potwierdzono, że wraz ze wzrostem zawartości wirynitu, zmniejsza się pojemność sorpcyjna węgla, natomiast wzrost zawartości inertynitu powoduje wzrost tego parametru. Nie zaobserwowano natomiast wpływu zawartości liptynitu na sorpcję metanu (Godyń i Dutka, 2017). Autorzy stwierdzili jednak, że zdania na ten temat są nadal podzielone i badania wpływu składu macerałowego na pojemność sorpcyjną wymagają dalszych analiz.

W światowym górnictwie efektywny współczynnik dyfuzji D_e , rozumiany jako parametr układu węgiel-gaz, jest rzadko wykorzystywany w związku z praktycznymi problemami w wyznaczeniu tego parametru oraz kosztowną specjalistyczną aparaturą taką jak grawimetryczny system sorpcyjny. Efektywny współczynnik dyfuzji określany jest w warunkach laboratoryjnych, a proces ten opiera się na rejestracji kinetyki uwalniania gazu z ziarnistej próbki węgla.

Efektywny współczynnik dyfuzji jest parametrem, który cieszy się coraz większym zainteresowaniem pośród badaczy. Wykorzystywany w górnictwie, określa kinetykę procesu sorpcji gazu w węglu. Obserwacja przebiegu wydzielania się metanu z próbki węgla w czasie pozwala na analizę procesów dyfuzyjnych, którym towarzyszy desorpcja pierwotnie związanego gazu. Jeśli weźmiemy pod uwagę fakt, że właściwa desorpcja zachodzi niemal natychmiastowo, a filtracyjny przepływ gazu między ziarnami sorbentu jest szybki w porównaniu z procesem dyfuzji zachodzącym wewnątrz ziaren, to zobaczymy, że decydującym czynnikiem wpływającym na kinetykę uwalniania gazu ze struktury węgla jest dyfuzja (Skoczylas i Topolnicki, 2016). Parametrem charakteryzującym przebieg kinetyki adsorpcji (jego dynamiki) jest efektywny współczynnik dyfuzji D_e (Wierzbiński, 2011). W celu określenia efektywnego współczynnika dyfuzji wymagana jest analiza zarejestrowanej kinetyki desorpcji gazu z próbki węgla. Wartości efektywnego współczynnika dyfuzji metanu w węglu występują naturalnie w przedziale $1,0e-10$ cm^2/s do $5,0e-07$ cm^2/s . Węgiel o wyższej wartości współczynnika dyfuzji, przy założeniu tego samego uziarnienia rozdrobnionej masy węglowej, odda tę samą ilość gazu w krótszym czasie. Sygnałem ostrzegawczym powinna być wysoka wartość współczynnika dyfuzji, sugerująca możliwość występowania zmian strukturalnych węgla, która najczęściej wynika z bliskości zaburzeń geologicznych (Wierzbicki i Dutka, 2008; Wierzbiński, 2011).

Izoterma sorpcji $a(p)$, wyznaczona w określonych warunkach ciśnienia i temperatury, dostarcza informację o właściwościach sorpcyjnych węgla (Kudasik, 2012). Znając metanoność pokładu węgla oraz wyznaczając izotermę sorpcji dla określonych warunków,

możliwe jest oszacowanie wartości ciśnienia złożowego metanu dla danego pokładu (Dutka i in. 2009b). Dobrze znaną izotermą sorpcji typu I jest izoterma Langmuira, powszechnie stosowana do opisu w układzie węgiel-gaz. Równanie izotermy sorpcji Langmuira można zapisać następująco (Laxminarayana i Crosdale, 1999):

$$a(p, T) = a_m \frac{p}{p_l + p} \quad (3)$$

Gdzie:

$a(p)$ – objętość zaadsorbowanego metanu przy ciśnieniu p (STP), $\text{cm}^3/\text{g}_{\text{CSW}}$,

a_m – maksymalna pojemność sorpcyjna przy ciśnieniu $p \rightarrow \infty$ (STP), $\text{cm}^3/\text{g}_{\text{CSW}}$,

p_l – ciśnienie sorpcji połówkowej Langmuir’a, MPa

p – ciśnienie równowagowe metanu, MPa.

3.3. Transport gazów w strukturach porowatych

Podczas analizy transportu gazu w węglu, zwyczajowo rozważane są procesy filtracji i dyfuzji. Przyjęto, że proces filtracji, który napędzany jest gradientem ciśnienia, odpowiada za transport gazu w szczelinach, natomiast proces dyfuzji odpowiada za transport gazu w obrębie struktury porowej. Biorąc pod uwagę fakt, że filtracja jest procesem znacznie szybszym od dyfuzji, a adsorpcja/desorpcja właściwa jest procesem niemal natychmiastowym (Kawęcka, 1988; Gawor, 1993), wówczas analiza kinetyki akumulacji oraz uwalniania gazu z ziarnowych próbek węgla sprowadza się do analizy procesów dyfuzji.

3.3.1. Mechanizm dyfuzji gazów

Dyfuzja to proces związany z samorzutnym rozprzestrzenianiem się cząsteczek w danym ośrodku (np. w gazie, cieczy, lub ciele stałym), który jest wynikiem chaotycznych zderzeń cząstek dyfundującej substancji między sobą oraz z cząsteczkami otaczającego ją ośrodka. Efektem występującego zjawiska dyfuzji jest wyrównanie stężeń składników w całej objętości fazy. Przyczyną występowania zjawiska dyfuzji jest występowanie gradientu stężenia na granicy zetknięcia się dwóch faz (Crank, 1975; Kuśnierczyk, 2011).

Mechanizm dyfuzji gazów w węglu kamiennym jest trudny do opisu ze względu na jego złożoną, rozbudowaną i niejednorodną strukturę porowatą. Wielkość porów w węglu waha się od kilku angstromów czasem aż do mikrometrów (IUPAC, 1982) oraz charakteryzuje się układem o podwójnej porowatości (Warren i Root, 1963)

złożonej z mikro- i makroporów. Węgiel określany jest jako mikroporowaty sorbent powstały w procesie metamorfizmu posiadający strukturę heterogenicznego kopolimeru (Milewska-Duda, 1993). Mikropory występują jako część matrycy węglowej, zapewniając wyjątkowo duże pole powierzchni wewnętrznej o silnym powinowactwie do gazów takich jak metan, etan i dwutlenek węgla. Matryca węglowa magazynuje ok. 95% całkowitego gazu dostępnego w postaci adsorbowanej (Gray, 1987). Uważa się, że transport gazu w węglu odbywa się w dwóch etapach: przepływ gazu w matrycy węglowej, który oparty jest na gradiencie stężeń i zazwyczaj opisywany przy zastosowaniu drugiego prawa Ficka, oraz przez system szczelin i kanalików, w których transport napędzany jest przez ciśnienie i opisywany za pomocą prawa Darcy`ego (Harpalani i Chen, 1997). Ogólny schemat transportu gazu w węglu przedstawiono na rysunku 3.6 (King, 1985).



Rys. 3.6. Mechanizm przepływu gazu w węglu kamiennym (King, 1985)

Dyfuzja jest procesem, który opisywany jest jako połączenie trzech typów dyfuzji (Pillalamarry, 2011; Shi i Durucan, 2003):

- dyfuzja Knudsen`a – w której dominują zderzenia cząsteczek gazu ze ściankami porów,
- dyfuzja powierzchniowa – w której transport zachodzi przez fizycznie zaadsorbowaną warstwę,
- dyfuzja molekularna – w której transport gazu napędzany jest zderzeniami cząsteczek.

Gdy średnia swobodna droga cząsteczek gazu jest większa od wielkości porów lub gdy ciśnienie jest bardzo niskie, następuje dyfuzja Knudsena, a cząsteczki gazu płyną z wyższego do niższego ciśnienia (Collins, 1991, Zhao, 1991, Zakrzewska-Trznadel, 2006). W prezentowanym mechanizmie cząsteczki gazu zderzają się częściej ze ściankami porów niż z innymi cząsteczkami (Thorstenson i Pollock, 1989). Ogólnie rzecz biorąc, opór przepływu

nie wynika ze zderzeń międzycząsteczkowych, ale raczej z powodu kolizji cząsteczek gazu ze ściankami porów. Z drugiej strony dyfuzja molekularna jest przeciwieństwem dyfuzji Knudsen, występującej przy wyższych ciśnieniach (Collins, 1991), lub gdzie średnica porów jest większa niż średnia swobodna droga cząsteczek gazu. Dyfuzja powierzchniowa gazu zachodzi, gdy zaadsorbowane cząsteczki gazu poruszają się wzdłuż powierzchni mikroporowej (Collins, 1991). W temperaturze pokojowej dyfuzja powierzchniowa jest znacznie mniejsza niż dyfuzja Knudsen.

3.3.2. Mechanizm filtracji

Przepływy płynów w ośrodkach porowatych nazywane są przepływami filtracyjnymi lub po prostu filtracją. Ośrodki porowate składają się z materiału tworzącego szkielet oraz wolnych przestrzeni (zwanymi przestrzenią porową) tworzących skomplikowany system kanalików i połączeń, którymi mogą przepływać płyny, między innymi gazy. Filtracja gazu sorbującego w ośrodku jakim jest węgiel kamienny, jest procesem złożonym, na który składa się szereg składowych (Topolnicki i Sobczyk, 2006):

- zmiany szkieletu węglowego pod wpływem sorpcji,
- przepływ gazu przez ośrodek porowaty,
- zmiany pojemności sorpcyjnej wynikające ze zmian temperatury,
- sorpcja,
- zmiany temperatury wynikające z:
 - samego przepływu,
 - sorpcji.

Podczas trwania procesu filtracji przez cały czas następuje wzajemne przenikanie się wpływów powyższych podprocesów, co generuje trudny do opisu i interpretacji stan układu węgiel-gaz. Dodatkową komplikację wprowadza zróżnicowanie w budowie i właściwościach fizykochemicznych węgla kamiennego. Podejmowano próby opisu procesu filtracji od strony fenomenologicznej (Lasoń i in., 1987a, 1987b; Lasoń 1990), oraz od fizyki wymienionych podprocesów (Czapliński i Lasoń, 1965; Kawęcka, 1988; Lasoń, 1988; Czapliński i Gustkiewicz, 1990; Marecka i Mianowski 1998).

Rozważania dotyczące przepływu płynów przez ośrodki porowate oparte najczęściej są na liniowym prawie filtracji Darcy`ego (Darcy, 1856). Stanowi on fenomenologiczny opis stanowiący podstawową zależność wykorzystywaną w hydrogeologii między innymi do opisu

przepływu wody, ropy oraz gazów przez skały. Ruchy płynów w ośrodkach porowatych, które napędzane są przez gradient ciśnienia zwany filtracją i odbywają się ruchem laminarnym, podlegają liniowemu prawu Darcy`ego dla płynów nieściśliwych (Dake, 1978):

$$v = -k \times \frac{\partial p}{\partial x} \quad (4)$$

$$k = \frac{k_g}{\mu} \quad (5)$$

Gdzie:

v – prędkość filtracji $\left[\frac{m}{s}\right]$,

x – położenie [m]

k – współczynnik filtracji $\left[\frac{m^2}{Pa \times s}\right]$

k_g – przepuszczalność $[m^2]$,

μ – współczynnik lepkości dynamicznej $[Pa \times s]$

p – ciśnienie [Pa]

W przypadku gazów, w oparciu o prawo Darcy`ego, możliwe jest oznaczenie przepuszczalności korzystając ze wzoru (Standard Test, 2001):

$$k_g = \frac{2Q \times \mu \times L \times p_2}{S(p_1^2 - p_2^2)} \quad (6)$$

Gdzie:

Q – wydatek $\left[\frac{m^3}{s}\right]$

p_1 – ciśnienie wejściowe [Pa],

p_2 – ciśnienie wyjściowe przepływu [Pa],

μ – współczynnik lepkości dynamicznej $[Pa \times s]$

L – długość próbki [m],

S – pole przekroju poprzecznego próbki $[m^2]$

3.4. Opis modeli dyfuzji

Opis transportu gazów wewnątrz struktur porowatych ciał stałych jest niezwykle trudny ze względu na różnorodność wielkości i kształty porów oraz nieznaną naturę sieci porów. Większość modeli opisujących transport masy wewnątrz porowatych ciał stałych jest aproksymowanych, co wielokrotnie opisywano w literaturze (Barrer, 1963;

Youngquist G. R., 1970). W związku z tym, iż dyfuzyjność makroporów na ogół bywa różna pod względem wielkości od dyfuzyjności mikroporów, szczególna struktura tego typu porowatego ciała stałego może mieć znaczny wpływ na szybkość i przebieg dyfuzji.

3.4.1. Uniporowy model

Najczęściej wykorzystywanym i powszechnie stosowanym modelem fizycznym do wyznaczania efektywnego współczynnika dyfuzji jest model uniporowy (Xiaojun i in., 2004; Krause i Wierzbicki, 2006; Wierzbicki i Skoczylas, 2010; Wierzbicki i in., 2017; Karbownik i in., 2020). Zakłada on, że matryca węglowa jest homogeniczna i składa się wyłącznie z jednego rodzaju porów, w których procesy sorpcji i dyfuzji przebiegają z taką samą szybkością (Jian i in., 2012; Švábová i in., 2012; Pone J.D.N., 2009; Dang i in., 2017).

Aby możliwe było praktyczne zastosowanie uniporowego modelu, wymagane jest przyjęcie szeregu założeń i uproszczeń (Wierzbicki i Skoczylas, 2010; Yang i in., 2019):

- sorpcja zachodzi według liniowej izotermy Henry'ego,
- materiał węglowy jest jednorodny – pomija się zmienność składu macerałowego i zawartości popiołu w ziarnach o różnych wielkościach (Clarkson, 1998; Clarkson i Bustin, 1999a, 2000),
- proces ma charakter izotermiczny,
- w obszarze pomiędzy ziarnami przebiega filtracja gazu, która napędzana jest gradientem ciśnienia porowego,
- gaz uwalnia się z ziarna kulistego o promieniu zewnętrznym R ,
- w obrębie ziaren, transport cząsteczek gazu da się opisać jako złożenie kilku typów dyfuzji, która napędzana jest gradientem stężenia cząstek zdeponowanego gazu w zróżnicowanym systemie porowym sorbentu (King i Ertekin, 1989a, b; Harpalani i Schraufnagel, 1990a, b; Crosdale i Beamish., 1998),
- rozkład sorbentu w obrębie ziarna jest określony poprzez jego stężenie $c(r,t)$, gdzie r jest odległością od środka ziarna,
- procesy sorpcji/ desorpcji są wystarczająco szybkie, aby możliwe było zaniechanie czasu ich trwania, determinując kinetykę uwalniania gazu wyłącznie od kinetyki dyfuzyjnego transportu zdeponowanych cząstek gazu w obszarze ziarna,
- do momentu początkowego $t < 0$ ziarno jest równomiernie nasycone gazem $c(r,t < 0) = c_0$, pozostając w równowadze ze stężeniem gazu wolnego otaczającego ziarno,

- transport cząstek sorbatu w obrębie ziarna opisywany jest liniowym prawem Ficka z efektywnym współczynnikiem dyfuzji D_e , który uwzględnia wszystkie mechanizmy dyfuzji,
- 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 inicjuje procesy desorpcji i transportu sorbatu – dla $c_0 > c_1$ następuje uwalnianie gazu, dla $c_0 < c_1$ akumulacja gazu – przyjmuje się, iż procesy te zachodzą symetrycznie,
- skład ziarnowy ma charakter jednorodny.

Zależnością fizyczną, która ilościowo opisuje proces dyfuzji jest II prawo Ficka i jest ono podstawą do wyprowadzenia uniporowego modelu (Hobler, 1976):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \nabla^2 c, \quad (7)$$

Gdzie:

c – stężenie substancji [mol/m^3],

t – czas [s],

D – współczynnik dyfuzji [m^2/s].

Równanie 7 zapisane dla jednorodnych kulistych ziaren, odpowiednie dla założeń modelu uniporowego, przedstawili Crank (1975) i Timofiejew (1967):

$$\frac{\partial c(r, t)}{\partial t} = \frac{D}{1 + K_H} \nabla^2 c(r, t) = D_e \nabla^2 c(r, t), \quad D_e = \frac{D}{1 + K_H} \quad (8)$$

Gdzie:

D_e – efektywny współczynnik dyfuzji [cm^2/s],

K_H – współczynnik liniowej izotermy Henry'ego [$\text{mol}/\text{g} \cdot \text{bar}$],

r – odległość od środka ziarna [m].

Przy zastosowaniu wymaganych założeń i uproszczeń, rozwiązanie równania (8) w określonych warunkach początkowych i brzegowych, opisane w literaturze (Timofiejew, 1967; Crank, 1975; Pillalamarri i in., 2011), przyjmuje postać:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D_e n^2 \pi^2 t}{R_z^2}\right), \quad R_z = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2d_1^2 d_2^2}{d_1 + d_2}} \quad (9)$$

Gdzie:

M_t – masa gazu zdeponowanego w czasie t [g],

M_∞ - całkowita masa gazu zdeponowanego w ziarnach [g],

R_z – promień zastępczy ziarna [cm],

d_1 i d_2 – wielkości graniczne ziaren dla badanej klasy ziarnowej [cm].

Duża część uproszczeń zastosowanych w modelu uniporowym jest niemożliwa do spełnienia. Pierwszym jest to, że ziaren nie można uznać za idealnie kuliste, a składu ziarnowego, który wykorzystywany jest do badań jako jednorodny. Kolejne założenie mówi, że matryca węglowa składa się wyłącznie z jednego rodzaju porów. W rzeczywistości mamy do czynienia z co najmniej dwoma różnymi mechanizmami związanymi z dyfuzją metanu z mikroporowatej matrycy oraz przepływami zachodzącymi w szczelinach i makroporach (Keshavarz i in., 2017).

Podstawą wyznaczenia efektywnego współczynnika dyfuzji D_e może być równanie (9), natomiast wymaga ono wykonania skomplikowanych działań matematycznych. Prostsza metodę wyznaczania tego parametru opracował Timofiejew (1975). Zaproponował on rozwiązanie równania dla chwili czasu, w której masa gazu stanowi połowę masy końcowej uzyskując następujące rozwinięcie:

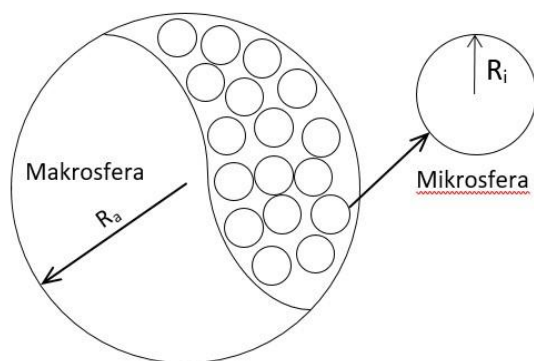
$$\frac{6}{\pi^2} \left(\exp\left(-\frac{D_e \cdot \pi^2 \cdot t}{R_z^2}\right) + \frac{1}{2^2} \exp\left(-\frac{2^2 \cdot D_e \cdot \pi^2 \cdot t}{R_z^2}\right) + \frac{1}{3^2} \exp\left(-\frac{3^2 \cdot D_e \cdot \pi^2 \cdot t}{R_z^2}\right) + \dots \right) = \frac{1}{2} \quad (10)$$

Rozwinięcie sprowadza się ostatecznie do wzoru Timofiejewa (1967):

$$D_e = \frac{0,308 \cdot R_z^2}{\pi^2 \cdot t_{\frac{1}{2}}} \quad (11)$$

3.4.2. Bidispersyjny model

Drugim rozważanym modelem dyfuzji jest model bidispersyjny, opracowany i opisany po raz pierwszy przez Ruckensteina (1971). Jego podstawowym założeniem jest to, że matryca węglowa jest sferyczną cząstką zawierającą aglomerację wielu małych mikroporowatych kul z makroporami wokół mikrocząstek (Dang i in., 2017), co przedstawiono schematycznie na rysunku 3.7.



Rys. 3.7. Schematyczne przedstawienie matrycy węglowej z występującymi mikro- i makroporami zgodnie z założeniem modelu bidyspersyjnego (Ruckenstein i in. 1971)

Model bidyspersyjny (Clarkson i Bustin 1999a; Cui i in., 2004; Busch i in., 2004; Shi i Durucan, 2003; Siemons i in., 2007; Wang i in., 2017; Czerw i in., 2016; Ceglarska-Stefańska i in., 2007) zakłada, że matryca węglowa składa się z układu mikro- i makroporów opisywanych odpowiednio przez współczynniki dyfuzji D_i i D_a . Dyfuzja gazu w systemie bidyspersyjnym napędzana jest gradientem stężeń między zewnętrzną i wewnętrzną częścią układu.

Przy rozpatrywaniu struktury węgla jako struktury bidyspersyjnej, procesy dyfuzji i sorpcji gazów należy rozpatrywać symultanicznie w mikro- i makroporach, jako zachodzące konkurencyjnie. Przedstawiony model zakłada ponadto, że równanie izotermy jest liniową funkcją ciśnienia, w której następuje skokowa zmiana stężenia gazu na zewnętrznej powierzchni adsorbentu. Równania opisujące dyfuzję gazu do cząstek makro- i mikrosferycznych przedstawiono następująco (Dang i in., 2017):

$$\frac{D_a \epsilon_a}{r_a^2} \frac{\partial}{\partial r_a} \left(r_a^2 \frac{\partial C_a}{\partial r_a} \right) = \epsilon_a \frac{\partial C_a}{\partial t} + S_a \frac{\partial C_{sa}}{\partial t} + 4\pi n_i R_i^2 \epsilon_i D_i \left(\frac{\partial C_i}{\partial r_i} \right)_{r_i=R_i} \quad (12)$$

Gdzie:

D_a – współczynnik dyfuzji dla makroporów [cm^2/s],

D_i – współczynnik dyfuzji dla mikroporów [cm^2/s],

ϵ_a – współczynnik porowatości makroporów,

ϵ_i – współczynnik porowatości mikroporów,

r_a – odległość od centrum makrosfer [cm],

C_a – stężenie sorbentu w fazie płynnej makroporów [mol/cm^3],

C_{sa} – stężenie sorbatu w fazie makroporów [mol/cm^2],

n_i – liczba mikrosfer na jednostkę objętości makrosfery,

R_i – promień mikrosfer [cm],

S_a – powierzchnia makroporów [cm^2/cm^3],

t – czas [s].

$$\frac{D_i \epsilon_i}{r_i^2} \frac{\partial}{\partial r_i} \left(r_i^2 \frac{\partial C_i}{\partial r_i} \right) = \epsilon_i \frac{\partial C_i}{\partial t} + S_i \frac{\partial C_{si}}{\partial t} \quad (13)$$

Gdzie:

r_i – odległość od centrum mikrosfer [cm],

C_i – stężenie sorbentu w fazie płynnej mikroporów [mol/cm³],

C_{si} – stężenie sorbatu w fazie mikroporów [mol/cm²],

S_i – powierzchnia mikroporów [cm²/cm³].

Rozwiązanie dla powyższych równań (12) i (13) zostało określone zgodnie z warunkami brzegowymi, które zostały zastosowane przez Ruckensteina (1971). Rozwiązania matematyczne są zbyt skomplikowane, aby możliwe było łatwe ich dopasowanie do danych eksperymentalnych, dlatego Ruckenstein (1971) dostarczył uproszczone rozwiązanie. Zakłada ono, że proces dyfuzji i adsorpcji w makroporach jest znacznie szybszy niż w mikroporach, więc proces został podzielony na dwa etapy: szybszy, zachodzący w makroporach i wolniejszy zachodzący w mikroporach. Równania uwzględniające powyższe założenia mają postać:

$$\frac{M_a}{M_{a\infty}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D'_a n^2 \pi^2 t}{R_a^2}\right) \quad (14)$$

Gdzie:

D'_a – efektywny współczynnik dyfuzji dla makroporów [cm²/s],

M_a – masa gazu zdeponowanego w makroporach w czasie t [g],

$M_{a\infty}$ – całkowita masa gazu zdeponowanego w makroporach [g],

R_a – promień makrosfer [cm].

$$\frac{M_i}{M_{i\infty}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D'_i n^2 \pi^2 t}{R_i^2}\right) \quad (15)$$

Gdzie:

D'_i – efektywny współczynnik dyfuzji dla mikroporów [cm²/s],

M_i – masa gazu zdeponowanego w mikroporach w czasie t [g],

$M_{i\infty}$ – całkowita masa gazu zdeponowanego w mikroporach [g],

Stąd całkowita sorpcja w dowolnym momencie przedstawiona może być jako suma sorpcji makrosfery i mikrosfery w postaci następującego równania:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{M_a + M_i}{M_{a\infty} + M_{i\infty}} = \frac{\frac{M_a}{M_{a\infty}} + \frac{M_i}{M_{i\infty}} \left(\frac{M_{i\infty}}{M_{a\infty}}\right)}{1 + \frac{M_{i\infty}}{M_{a\infty}}} = \frac{\frac{M_a}{M_{a\infty}} + \frac{\beta}{3\alpha} \frac{M_i}{M_{i\infty}}}{1 + \frac{\beta}{3\alpha}} \quad (16)$$

Gdzie:

α – parametr bezwymiarowy określony:

$$\alpha = \frac{D'_i R_a^2}{D'_a R_i^2} \quad (17)$$

β – parametr bezwymiarowy określony:

$$\beta = \left[3 \frac{(1 - \epsilon_a)\epsilon_i}{\epsilon_a} \right] \left(\frac{D'_i R_a^2}{D'_a R_i^2} \right) \quad (18)$$

Na podstawie założeń przedstawionych powyżej, ostateczna postać równania dla modelu bidispersyjnego uwzględniająca procesy dyfuzji i sorpcji zachodzące niezależnie zarówno w mikro- jak i makroporach, wygląda następująco:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{\left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D'_a n^2 \pi^2 t}{R_a^2}\right) \right] + \frac{\beta}{3\alpha} \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D'_i n^2 \pi^2 t \alpha}{R_i^2}\right) \right]}{1 + \frac{\beta}{3\alpha}} \quad (19)$$

3.4.3. Model dyfuzyjno-relaksacyjny Ficka (FDR)

Model dyfuzyjno-relaksacyjny Ficka (FDR) (Berens i Hopfenberg, 1978; Staib i in. 2013; Zang i in., 2019), opracowano do badania anomalnej dyfuzji w szklistych polimerach, a strukturę węgla traktuje się jako swoisty polimer. Początkowo sorpcja zachodzi poprzez penetrację próbki polimeru i jest zdominowana przez szybki proces dyfuzji Ficka (równanie 21) (w oparciu o model uniporowy), podczas gdy przyrostowe sorpcje wykazują większy względny udział procesów powolnej relaksacji (równanie 22), gdzie dochodzi do przegrupowania struktury węgla, prawdopodobnie związanego z pęcznieniem. Ponadto stwierdzono, że szybkie pobieranie gazu przez węgle (badane za pomocą dopasowań modelu) jest bardzo wrażliwe na zmierzone wartości sorpcji bezpośrednio po ekspozycji na gaz. Wpływa to na wielkość obliczonych współczynników dyfuzji. Wydaje się, że procesy relaksacji są związane z powolną redystrybucją dostępnej wolnej objętości poprzez segmentowe ruchy relatywnie dużej skali w analizowanym polimerze.

Berens i Hopfenberg (1978) przyjęli, że proces sorpcji jest liniową funkcją dyfuzji Ficka i relaksacji pierwszego rzędu w strukturze węgla. Całkowitą sorpcję można zatem obliczyć ze wzoru (Zang i in., 2019):

$$M_t = M_{Ft} + M_{Rt} \quad (20)$$

Gdzie M_{Ft} to udział dyfuzji Ficka, a M_{Rt} relaksacji polimerowej, co przedstawiono następująco:

$$M_{Ft} = M_{F\infty} \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 \pi^2 D'_F t) \right] \quad (21)$$

$$M_{Rt} = M_{R\infty} [1 - \exp(-k_R t)] \quad (22)$$

Gdzie $M_{F\infty}$ i $M_{R\infty}$ odpowiadają odpowiednio udziałom dyfuzji Ficka i relaksacji polimerowej w stanie równowagi. Podstawiając równania (21) i (22) do równania (20), uzyskamy następującą postać:

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = \theta_F \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 \pi^2 D'_F t) \right] + (1 - \theta_F) [1 - \exp(-k_R t)] \quad (23)$$

$$\theta_F = \frac{M_{F\infty}}{M_{\infty}} \quad (24)$$

W przypadku gdy $D'_F \gg k_R$, proces sorpcji jest kontrolowany przez dyfuzję Ficka, gdy $D'_F \ll k_R$, przez relaksację, a kiedy $D'_F \cong k_R$, proces sorpcji jest kontrolowany zarówno przez dyfuzję Ficka jak i relaksację.

3.5. Metody wykorzystywane do analiz sorpcji

Procesy sorpcji w zależności od energii zachodzącej interakcji, dzielą się na sorpcję chemiczną (chemisorpcja) i fizyczną (sorpcja fizyczna). W przypadku chemisorpcji sorbat jest wiązany z określonymi miejscami sorpcji na powierzchni ciała stałego poprzez przeniesienie elektronów lub współdzielenie elektronów, co sprawia, że proces ten jest selektywny w porównaniu z nieselektywną sorpcją fizyczną (Bush i Gensterblum, 2011). Chemisorpcja zazwyczaj obejmuje monowarstwę, podczas gdy sorpcja fizyczna może obejmować monowarstwowe lub wielowarstwowe pokrycie powierzchni (Karge i in., 2008).

Badanie sorpcji i desorpcji materiałów mikroporowatych (w przypadku niniejszej pracy węgla kamiennego) można podzielić na dwa główne obszary:

- pomiary przy niskich ciśnieniach, które zwykle mieszczą się w zakresie prężności par gazu sorpcyjnego,
- pomiary przy wysokich ciśnieniach, gdy rodzaj gazu jest zwykle powyżej jego ciśnienia nadkrytycznego.

Pomiary sorpcji przy niskich ciśnieniach służą zwyczajowo do wyznaczania parametrów strukturalnych, takich jak rozkład wielkości porów, określania powierzchni właściwej lub objętości mikro- lub mezoporów. W doświadczeniach wysokociśnieniowych określana jest zdolność sorpcyjna gazów w ośrodkach porowatych takich jak przykładowo węgiel kamienny.

Do badań sorpcyjnych stosuje się różne metody pomiarowe. Techniki różnią się pod względem parametrów fizycznych stosowanych do badania:

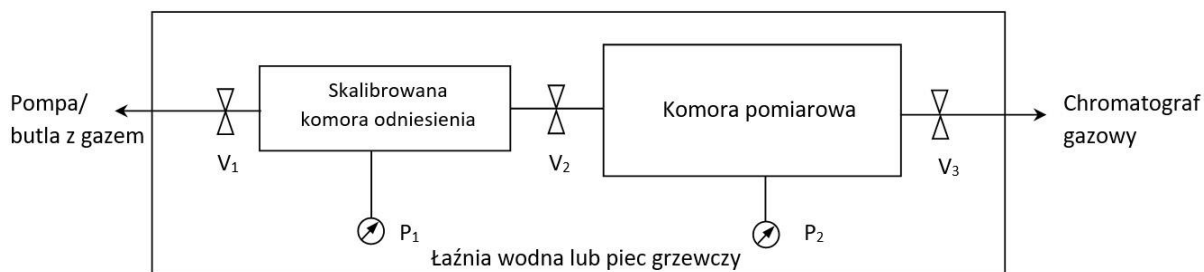
1. Metody manometryczne (ciśnieniowe) i wolumetryczne (objętościowe), polegają na bardzo dokładnym określeniu objętości porów i pustych przestrzeni. Tutaj ilość pochłoniętego gazu jest rejestrowana za pomocą odczytów ciśnienia (metoda manometryczna) lub odczytów objętości (metoda wolumetryczna – objętościowa).
2. Metody grawimetryczne, w których mierzy się ilość zaadsorbowanego gazu przy stałym ciśnieniu za pomocą bardzo dokładnej wagi, z próbką zawieszoną mechanicznie lub sprzężeniem magnetycznym na ścianie naczynia wysokociśnieniowego. Dzięki metodom grawimetrycznym możliwe jest wyznaczenie szczegółowego przebiegu kinetyki sorpcji.

3.5.1. Metody manometryczne

Metody manometryczne najczęściej wykorzystywane są do określania pojemności sorpcyjnej gazu na węglu (Chaback i in., 1996; Bustin i Clarkson, 1998; Nodzinski, 1998; Laxminarayana i Crodale, 1999; Prinz i in., 2001; Krooss i in., 2002; Busch i in., 2003; Busch i in., 2004; Mastalerz i in., 2004; Harpalani i in., 2006; Busch i in., 2007; Li i in., 2010; Siemons i Busch, 2007). Aparatura do badania sorpcji metodą manometryczną składa się zwykle ze skalibrowanej objętościowo komory odniesienia (referencyjnej) i komory pomiarowej (celi pomiarowej). Przetworniki ciśnienia i temperatury są podłączone tylko do celi pomiarowej lub do obu – pomiarowej i odniesienia.

W procedurze manometrycznej określona ilość gazu jest sukcesywnie przenoszona ze skalibrowanej komory odniesienia do celi pomiarowej zawierającej próbkę węgla.

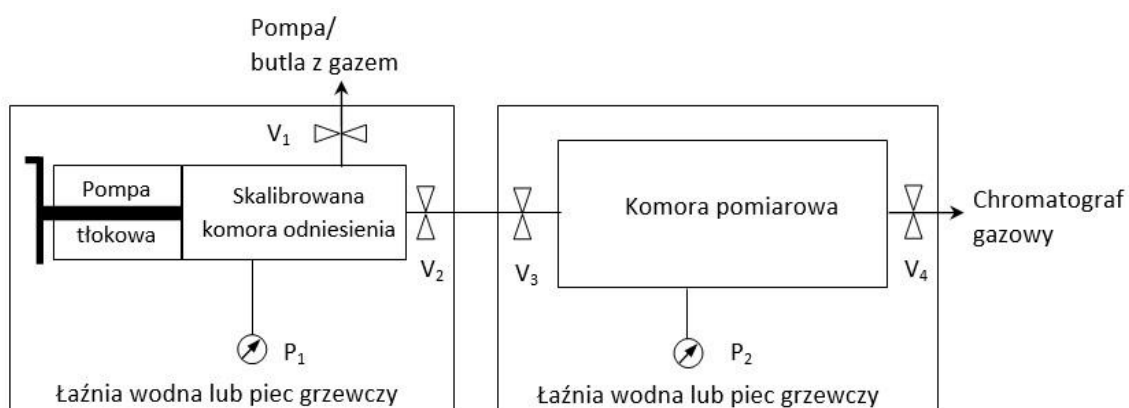
Przed przeprowadzeniem badań, objętość pustej przestrzeni w kuwecie z próbką jest określana przez ekspansję niesorbującego gazu, którym jest zazwyczaj hel. Schemat aparatury stosowanej do badań sorpcyjnych metodami manometrycznymi przedstawiono na rysunku 3.8.



Rys. 3.8. Schematyczne przedstawienie aparatury manometrycznej do badania sorpcji (Bush i Gensterblum, 2011)

3.5.2. Metody wolumetryczne

Zasada działania metod wolumetrycznych zbliżona jest do tych stosowanych przy metodach manometrycznych, a ich wykorzystanie przy badaniach sorpcyjnych opisywano w literaturze (Hall i in., 1994; Gasem i in., 2002; Ozdemir i in., 2003, 2004; Sudibandriyo i in., 2003, Fitzgerald i in., 2005; Reeves i in., 2005; Ceglarska-Stefańska i in., 2008; Zarębska i in., 2012; Baran i in., 2014). Uproszczony schemat aparatury doświadczalnej przedstawiono na rysunku 3.9.



Rys. 3.9. Schematyczne przedstawienie aparatury wolumetrycznej do badania sorpcji (Bush i Gensterblum, 2011)

Pompa tłokowa i komora odniesienia oraz kuweta pomiarowa aparatury są utrzymywane w dwóch niezależnych sekcjach pozwalających na utrzymanie stałej temperatury. Podobnie jak w metodzie manometrycznej, próbkę umieszcza się w celi

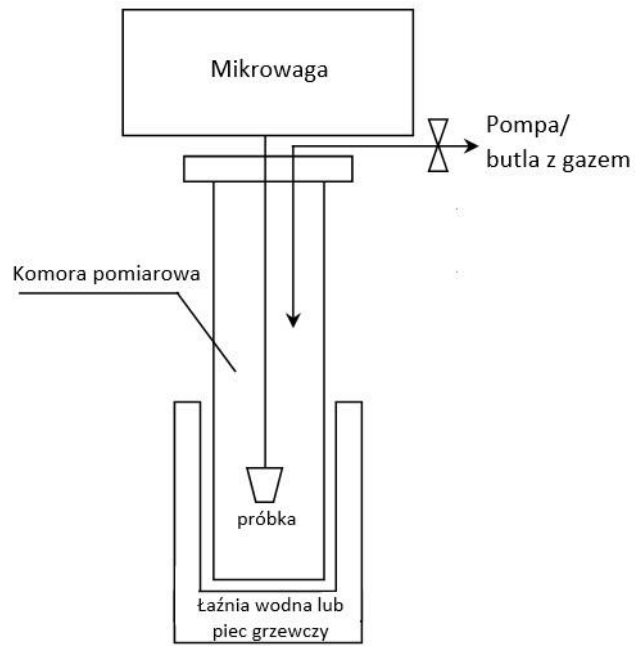
pomiarowej, a objętość gazu wiązanego sorpcyjnie określa się za pomocą niesorbującego gazu, którym najczęściej jest hel. Izoterma wyznaczana jest poprzez ciągle zmniejszanie objętości w pompie tłokowej, a tym samym zwiększanie ciśnienia gazu. Ilość aplikowanego gazu jest określana przez dokładny odczyt zmian objętości pompy oraz przemieszczenia tłoka. Określając objętość pompy tłokowej, można określić wielkości sorpcji przy określonych ciśnieniach, podczas gdy dla metody manometrycznej (z ustalonymi objętościami odniesienia i pustymi przestrzeniami) ciśnienie równowagowe zależy od odniesienia do celi pomiarowej oraz ciśnienia zadanego w komorze referencyjnej. Ilość wtłaczanego gazu w metodach wolumetrycznych można określić na podstawie pozycji pompy, gdy porusza się ona do przodu.

3.5.3. Metody grawimetryczne

Większość grawimetrycznych urządzeń stosowanych do badania sorpcji gazu ma charakter komercyjny. Przykładowymi urządzeniami grawimetrycznymi zagranicznych producentów wykorzystywanych do badań sorpcji są:

- IGA-001 (Intelligent Gravimetric Analyzer) firmy Hiden Isochema,
- XEMIS-001 (Pure Gas Gravimetric Sorption Analyser) firmy Hiden Isochema,
- DVS Advantage (Dynamic Vapor Sorption) firmy Surface Measurement Systems,
- IsoSORP (Gravimetric Sorption Analyzer) firmy Rubotherm.

W układach tego typu sorbent umieszcza się w komorze ciśnieniowej specjalnej mikrowagi zawieszinowej i wystawia na działanie sorbatu w stałej temperaturze. Wcześniej próbka może zostać oczyszczona poprzez odgazowanie w próżni, w określonej temperaturze. Następnie do specjalnej komory pomiarowej aplikowany jest gaz pod określonym, zadaniem wcześniej ciśnieniem. Urządzenia grawimetryczne działają na zasadzie rejestracji zmiany ciężaru próbki związanej z procesami sorpcyjnymi. Pomiary są prowadzone w warunkach stałego ciśnienia. Spośród występujących wad, należy wymienić ich skomplikowaną budowę oraz konieczność uwzględniania siły wyporu w ostatecznym wyniku. Ponadto, ze względu na złożoną budowę oraz zastosowane rozwiązania urządzeń grawimetrycznych, koszty związane z zakupem są wysokie. Uproszczony schemat aparatury grawimetrycznej wykorzystywanej do badań sorpcji przedstawiono na rysunku 3.10.



Rys. 3.10. Schematyczne przedstawienie aparatury grawimetrycznej do badania sorpcji

4. Aparatura i metodyka badawcza

4.1. Badanie kinetyki sorpcji – grawimetryczny system sorpcyjny

Badania sorpcyjne opisane w niniejszej pracy wykonano metodą grawimetryczną (wagową), która w porównaniu z szeroko stosowaną metodą wolumetryczną (objętościową) cechuje się dużo większą dokładnością oraz możliwością rejestracji kinetyki procesu. Badania prowadzono z zastosowaniem grawimetrycznego systemu sorpcyjnego IGA-001 (rysunek 4.1) firmy Hiden Isochema, służącego do precyzyjnej analizy wielkości, dynamiki i kinetyki sorpcji.



Rys. 4.1. Stanowisko do badań sorpcyjnych z grawimetrycznym systemem sorpcyjnym IGA-001 (Intelligent Gravimetric Analyser) firmy Hiden Isochema

Badania sorpcyjne z wykorzystaniem grawimetrycznego systemu sorpcyjnego IGA-001 można prowadzić niezależnie dla poszczególnych etapów pomiaru. Dla każdego z nich następuje aktywna regulacja ciśnienia, składu gazu oraz temperatury prowadzenia procesu, wraz z ciągłą rejestracją zmian masy próbki. Kinetyka zmian analizowana jest w czasie rzeczywistym. Wykorzystując trend zmian masy, przewidywany jest moment osiągnięcia równowagi sorpcyjnej. Punkty równowagi wykreśla się w postaci izoterm lub izobar. Jednocześnie zapisywane są wszystkie dane pomiarowe niepoddane obróbce, co pozwala zoptymalizować dokładność i szybkość pomiaru bez utraty jego precyzji. Możliwe jest prowadzenie w pełni zautomatyzowanych badań poprzez programowanie

sekwencji całej serii pomiarowej dla danej próbki. Stosując powyższą aparaturę, możliwe jest wyznaczanie izoterm sorpcji gazów i par na dowolnym sorbencie i przy wykorzystaniu dowolnego sorbatu. System sorpcyjny IGA-001 jest zatem zaawansowaną aparaturą pomiarową działającą na zasadzie rejestracji zmiany masy próbki w czasie, która związana jest z procesami sorpcyjnymi zachodzącymi na węglu lub innych materiałach porowatych.

Pomiary z wykorzystaniem systemu sorpcyjnego IGA-001 prowadzone są w warunkach stałego ciśnienia sorpcji w zakresach między 0 a 20 bar w temperaturze w zakresie od 0 do 550°C. Analizowaną próbkę węgla o masie ok. 150 lub 500 mg (w zależności od konfiguracji) umieszcza się w koszyczku pomiarowym (rysunek 4.2), następnie zawiesza się na druciku platynowym podwieszonym bezpośrednio do precyzyjnej mikrowagi, która z kolei sterowana jest za pomocą układu mikroprocesorowego (rysunek 4.3).



Rys. 4.2. Próbkę węgla do badań sorpcyjnych umieszczona w koszyczku pomiarowym

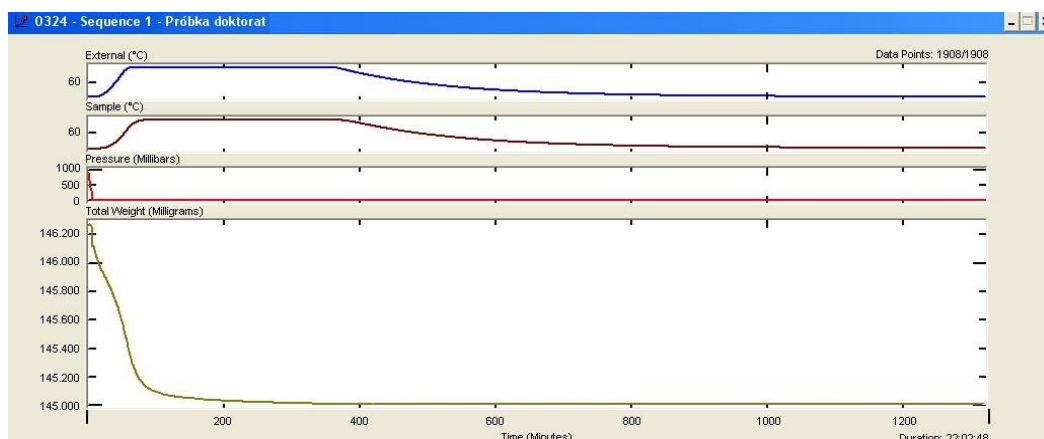


Rys. 4.3. Próbkę węgla w koszyczku pomiarowym podwieszona do mikrowagi sorpcyjnej

Próbka poddawana badaniom znajduje się w komorze pomiarowej, w której panują ustalone warunki ciśnienia i temperatury. Zmiana masy próbki rejestrowana jest w sposób ciągły w funkcji czasu, dzięki czemu dla każdego punktu izoterm adsorpcji rejestrowana jest równolegle kinetyka procesu. Rozdzielczość pomiarowa mikrowagi wynosi 0,1 μg , a długoterminowa stabilność $\pm 1 \mu\text{g}$. Sorbat (w przypadku prowadzonych na potrzeby pracy badań jest to metan) doprowadzany jest do komory pomiarowej z zewnątrz budynku specjalnym systemem z butli, zapewniając stabilny przepływ dzięki zastosowanemu

regulatorowi ciśnienia. Temperatura komory pomiarowej termostatowana jest z wykorzystaniem pieca w postaci płaszcza grzewczego utrzymującego stałą temperaturę. Pomiar są całkowicie zautomatyzowane i kontrolowane przez specjalistyczne oprogramowanie IGASwin, które umożliwia sterowanie wszystkimi parametrami pomiaru.

Do badań sorpcyjnych wykonywanych na potrzeby niniejszej rozprawy stosowano próbki węgla o klasie ziarnowej 0,2 – 0,25 mm oraz masie ok. 150 mg. Pierwszym etapem było odgazowanie i ogrzewanie próbki w temperaturze 90°C przez około 6,5 godziny w próżni, w celu usunięcia zaadsorbowanych zanieczyszczeń oraz wilgoci. Następnie obniżano temperaturę do 25°C i oczekiwano na stabilizację masy, co trwało około 15 godzin. Całość przygotowania próbki prowadzona była w szczelnie zamkniętej komorze pomiarowej. Przykładowy schemat wygrzewania próbki węgla przedstawiono na rysunku 4.4, jako zrzut sekwencji z programu IGASwin. Po ustabilizowaniu masy dla zadanej próbki system sorpcyjny automatycznie przełączał tryb sekwencji odgazowania i wygrzewania w tryb izotermii.



Rys. 4.4. Schemat wygrzewania próbki węgla w celu usunięcia zanieczyszczeń i wilgoci

Po zadaniu określonego ciśnienia dla punktu izotermii, trend zmiany (relaksacji) wagi jest analizowany w sposób ciągły (analiza kinetyczna w czasie rzeczywistym) i dane są zbierane aż do momentu, gdy zadane wcześniej kryterium zbliża się do równowagi. W punkcie tym oprogramowanie zapisuje asymptotyczną adsorpcję i inne odczyty równowagowe i następuje automatyczna zmiana ciśnienia do wyższej wartości zadanej. Kinetyka sorpcji rejestrowana jest w sposób ciągły dla każdego z punktów izotermii sorpcji.

Izotermii sorpcji dla każdej z próbek węgla wyznaczono w 2 punktach ciśnień: 0,1 i 0,8 MPa, w stale kontrolowanych warunkach temperatury wynoszącej 25°C. Procentową relaksację używaną jako punkt końcowy analizy w czasie rzeczywistym ustalono na poziomie

95%. Kinetykę sorpcji, na podstawie której określano właściwości sorpcyjne takie jak efektywny współczynnik dyfuzji De , pojemność sorpcyjną i połówkowy czas sorpcji wyznaczano przy ciśnieniu 0,1 MPa i te wartości brano pod uwagę przy dalszych rozważaniach.

4.2. Właściwości fizykochemiczne – badanie zawartości części lotnych, popiołu i wilgoci higroskopijnej

Zawartość części lotnych oznaczano w oparciu o metodę wagową opisaną w normie PN-G-04516:1998, polegającą na oznaczeniu lotnych produktów rozkładu paliwa stałego powstałych podczas ogrzewania go bez dostępu powietrza w ustalonych warunkach. Metoda polega na prażeniu próbki węgla kamiennego w specjalnie zamykanym tyglu bez dostępu powietrza w temperaturze $850 \pm 15 \text{ }^\circ\text{C}$ przez 7 min. Końcowy wynik oznaczenia obliczany jest jako różnica między całkowitym ubytkiem masy próbki a ubytkiem masy spowodowanym odparowaniem wody. Wyposażenie wykorzystywane do badań to piec mufłowy HERAUES z elektrycznym regulatorem temperatury zapewniający utrzymanie wymaganej temperatury 850°C (rysunek 4.5) oraz waga analityczna, zapewniająca dokładność ważenia 0,0001 g (rysunek 4.6). Do badań odważano $1 \text{ g} \pm 0,01$ próbkę z uprzednio przygotowanej próbki analitycznej węgla o klasie ziarnowej poniżej $212 \text{ }\mu\text{m}$.



Rys. 4.5. Piec mufłowy HERAUES



Rys. 4.6. Waga analityczna OHAUS

Zawartość procentową części lotnych dla badanego paliwa stałego V^{daf} , w przeliczeniu na substancję bez popiołu i wilgoci (*daf*), obliczano na podstawie wzorów:

$$V^a = (m_1 - m_2) \times 100 \quad (25)$$

$$V^{daf} = \frac{V^a - W_h}{100 - A - W_h} \times 100 \quad (26)$$

Gdzie:

m_1 – masa tygla z odważką węgla [g],

m_2 – masa tygla i nielotnej pozostałości po spaleniu [g],

V^a – części lotne [%],

W_h – zawartość wilgoci higroskopijnej [%],

A – zawartość popiołu [%].

Na potrzeby obliczeń związanych z oznaczaniem zawartości części lotnych w przeliczeniu na *daf*, oraz do innych obliczeń związanych z pracą, dodatkowo oznaczono zawartość wilgoci higroskopijnej i popiołu w oparciu o znormalizowane metody wagowe. Zawartość wilgoci higroskopijnej oznaczano w oparciu o normę PN-G-04511:1980 Paliwa stałe – Oznaczanie zawartości wilgoci, a zawartość popiołu w oparciu o normę PN-ISO 1171:2002. Paliwa stałe – Oznaczanie popiołu.

4.3. Badania petrograficzne – badanie refleksyjności wityryny i składu maceralowego

W ramach niniejszej pracy doktorskiej przeprowadzono analizy petrograficzne próbek węgla wraz z punktową analizą ilościową oraz pomiary stopnia uwęglenia wytypowanych próbek węgla z obszaru GZW. Analizy petrograficzne wykonano przy współpracy instytutowej pomiędzy Głównym Instytutem Górniczym, Instytutem Mechaniki Górniczej Polskiej Akademii Nauk w Krakowie oraz Instytutem Geoniki Czeskiej Akademii Nauk w Ostrawie. Analizy petrograficzne wraz z punktową analizą ilościową wykonano przy współpracy z laboratorium stereologicznym Instytutu Mechaniki Górniczej PAN, natomiast pomiar współczynnika refleksyjności wityryny przeprowadzono w Instytucie Geoniki Czeskiej Akademii Nauk.

Powyższe analizy zrealizowano zgodnie z zaleceniami Międzynarodowego Komitetu Węgla i Petrologii Organicznej (*ICCP*), dotyczącymi analizy petrograficznej węgla

kamiennego i antracytu, zawartymi w normach PN-ISO 7404-2:2005, PN-ISO 7404-3:2001 oraz PN-ISO 7404-5:2002. Pierwszym etapem było przygotowanie polerowanych preparatów ziarnowych (zgłady). Powierzchnia każdego zgładu posiadała pole nie mniejsze niż 3 cm² (PN-ISO 7404-2:2005). Na rysunku 4.7 przedstawiono przygotowane do badań próbki.



Rys. 4.7. Przygotowane polerowane preparaty ziarnowe (zgłady) do badań petrograficznych

Do wykonania analiz petrograficznych stosowano mikroskop polaryzacyjny AXIOPLAN firmy ZEISS oraz sterowany komputerowo stół mechaniczny XYZ (rysunek 4.8). Obraz spod mikroskopu optycznego przekazywany był za pomocą kamery CCD na monitor. Stosowne pomiary wykonano przy powiększeniu 500x, co zgodne jest z wymaganiami normy PN-ISO 7404-3:2001, dotyczącej petrograficznych analiz węgla kamiennego. Wszystkie pomiary wykonano z zastosowaniem immersji olejowej.



Rys. 4.8. Stanowisko do analiz mikroskopowych wraz z analizą ilościową

W celu oceny zawartości poszczególnych grup macerałów wykonano ilościowe analizy punktowe. Obejmowały one wyznaczenie zawartości grup wityrynytu, liptynytu, inertynyty oraz substancji mineralnej. Analizy ilościowe przeprowadzono na 1500 punktach pomiarowych, leżących w siatce kwadratowej, pokrywającej około 80% powierzchni zglądu.

Pomiary, mające na celu określenie stopnia uwęglenia badanych utworów wykonano w ramach współpracy w Instytucie Geoniki Czeskiej Akademii Nauk w Ostrawie. Dla każdej z analizowanych próbek przeprowadzono pomiar refleksyjności średniej R_0 , na pozbawionych zanieczyszczeń i wtrąceń fragmentach macerału z grupy wityrynytu – kolotelinitu. Do pomiarów wykorzystywano mikroskop polaryzacyjny Olympus BX50, przy powiększeniu 400x. Zgłady analizowano w świetle monochromatycznym o długości fali $\lambda = 546$ nm, odbitym od powierzchni wityrynytu, przy zastosowaniu immersji olejowej o współczynniku załamania światła $n = 1,518$. Wyniki uzyskano przy pomocy systemu analizy obrazu „LUCIA Vitrinite” (Klika, 2014).

4.4. Modelowanie matematyczne i procedura identyfikacji

W celu określenia parametrów opisujących przebieg procesu sorpcji na podstawie danych eksperymentalnych opracowana została procedura identyfikacji. Dane otrzymane z badań sorpcyjnych transformowano do układu wyrażającego stosunek $\frac{M_t}{M_\infty}(t)$ gazu zaadsorbowanego, w chwili czasu t , do całkowitej masy gazu zaadsorbowanego w ziarnach. W ten sposób otrzymano rzeczywiste krzywe sorpcji, które porównano z przebiegiem modelowym opisanym równaniem (9) w przypadku modelu uniporowego oraz równaniem (19) w przypadku modelu bidispersyjnego. Wybór odpowiedniego spośród tych dwóch modeli zależy od struktury analizowanych próbek. Procedura identyfikacji prowadzona jest jako zadanie minimalizacji miary błędu pomiędzy rzeczywistym a modelowym przebiegiem krzywych sorpcji. Miarą błędu przyjętą w zadaniu jest błąd średniokwadratowy (MSE). Mówi on, jak blisko krzywa modelowa znajduje się od zbioru punktów określonych na podstawie eksperymentu/badania. Dokonuje się tego, biorąc odległości od punktów do krzywej modelowej (te odległości to "błędy") i podnosząc je do kwadratu. Im niższa wartość MSE, tym lepsza prognoza (Lehmann, George Casella, 1998). W tak postawionym zadaniu minimalizacji podlega funkcja celu:

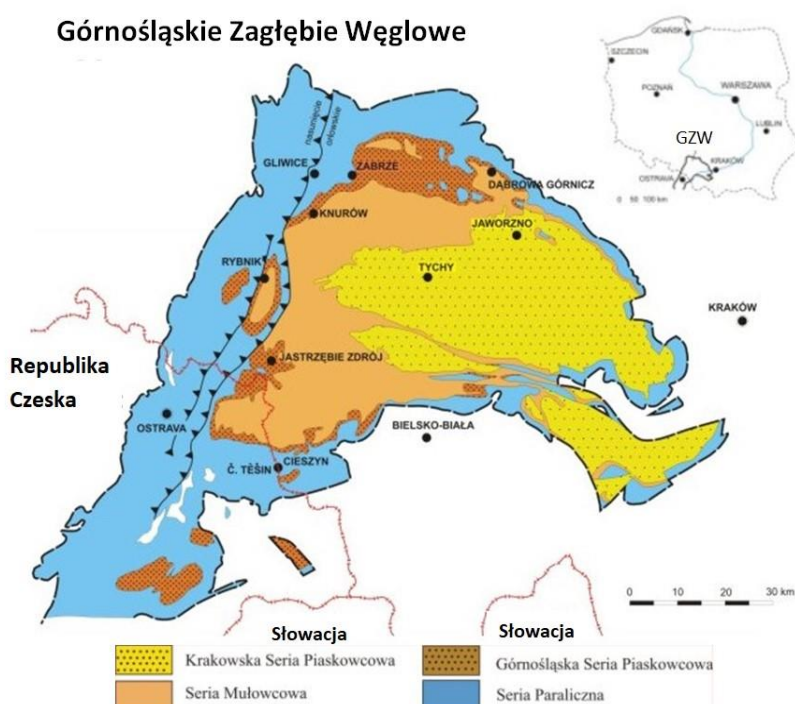
$$J = \sum_{j=1}^M (\widehat{q}_j - q_j)^2 \quad (27)$$

gdzie \hat{q}_j określa zmierzoną wartość stosunku $\frac{M_t}{M_\infty}$, q_j wartość $\frac{M_t}{M_\infty}$ wyznaczoną z odpowiedniego równania modelującego przebieg sorpcji w tej samej chwili czasu j , a M to liczba pomiarów. Pomiarów rzeczywistych dokonywano w zmiennych okresach, z większą częstotliwością w początkowym etapie procesu. Liczba pomiarów uzależniona była od czasu osiągnięcia stanu równowagi odpowiadającego wartości $\frac{M_t}{M_\infty} = 1$. Liczba pomiarów wynosi w zależności od badania od około 250 do 500. Nieskończone ciągi w równaniach przybliżono, wykorzystując 30 pierwszych składników, jednakże w poprzednich badaniach zauważono, że nawet przybliżenie do 10 składników pozwala osiągnąć zadowalające wyniki (Mianowski i Marecka, 2009). Warunek zatrzymania zadania identyfikacji określony został na podstawie maksymalnej liczby wwołań funkcji celu na poziomie $10e05$. W zadaniu identyfikacji funkcja celu określa dopasowanie krzywej modelowej do danych eksperymentalnych na podstawie MSE.

Parametrem podlegającym identyfikacji w przypadku modelu uniporowego jest $\frac{D_e}{R_z^2}$, a po założeniu znanej wartości R_z możliwe jest wyznaczenie efektywnego współczynnika dyfuzji D_e . W przypadku modelu bidispersyjnego, który opisany jest większą liczbą parametrów, identyfikowano następujące wielkości: $\frac{D'_a}{R_a^2}$, $\frac{D'_i}{R_i^2}$, α , $\frac{\beta}{\alpha}$. W celu rozwiązania zadania identyfikacji posłużono się funkcją *fmincon* w oprogramowaniu MATLAB (MathWorks, dostęp 05.03.2022 r.). Funkcja ta poszukuje minimum funkcji z ograniczeniami, wykorzystując w tym celu algorytm interior-point method (Byrd i in., 1999; Byrd i in., 2000; Walt i in., 2006; Karbownik i in., 2021).

5. Materiał badawczy i obszar badań

Górnśląskie Zagłębie Węglowe (GZW) stanowi jedno z największych zagłębi węglowych w Europie, a jego całkowita powierzchnia zajmuje 7500 km², z czego 5600 km² znajduje się na obszarze Polski. Pozostała część 1900 km² należy do Republiki Czeskiej (Dulias, 2016; Kędzior i Dreger, 2019). Obecnie 79,99% udokumentowanych zasobów bilansowych polskich węgla kamiennych występuje w tym zagłębiu (Dreger, 2019). Na rysunku 5.1 przedstawiono lokalizację obszaru Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (Gabzdyl, 1994; Jureczka i in., 2019; Geoportal, dostęp 26.01.2022 r.).



Rys. 5.1. Lokalizacja Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (Gabzdyl, 1994; Jureczka i in., 2019; Geoportal, dostęp 26.01.2022 r.)

Do realizacji niniejszej pracy wytypowano obszar badawczy, który obejmował 22 kopalnie Górnośląskiego Zagłębia Węglowego, z czego 20 od strony Polskiej i 2 od strony Czeskiej. Łącznie zebrano 41 prób, które zestawiono w tabeli 5.1 wraz z ich właściwościami fizykochemicznymi takimi jak zawartość wilgoci higroskopijnej W_h , popiołu A i części lotnych V^{daf} . Materiał badawczy zebrano w latach 2010 – 2021. Zawiera on próbki archiwalne oraz takie, które pobrano w bieżących latach z istniejących kopalń węgla kamiennego. Nazwy kopalń, którymi operuje się w niniejszej pracy, są nazwami obowiązującymi w czasie poboru próbek. W związku z koniecznością zachowania poufności danych pomiarowych pominięto informacje dotyczące pokładów węgla oraz dokładnej lokalizacji poboru próbek.

Do badań pobierano próby kawałkowe lub zwiercinowe, które po przetransportowaniu do laboratorium poddawano dalszej obróbce. W celu przygotowania próbek analitycznych, próbki węgla poddawano rozdrobnieniu i przesiewano na sitach, uzyskując frakcję o klasach ziarnowych:

- 0,5 – 1,0 mm – frakcja wykorzystywana do badań petrograficznych,
- 0,2 – 0,25 mm – frakcja wykorzystywana do badań sorpcyjnych,
- < 212 μm – frakcja wykorzystywana do badania właściwości fizykochemicznych.

Tak przygotowane próby węgla o określonej klasie ziarnowej posłużyły do przeprowadzenia badań laboratoryjnych, których przebieg opisano w rozdziale 4.

Z zebranego materiału badawczego wykonano preparaty mikroskopowe – polerowane preparaty ziarnowe (zglądy), które posłużyły do wykonania analiz petrograficznych. Przeprowadzono także analizę fizykochemiczną, w wyniku której oznaczono zawartość części lotnych V^{daf} , wilgoć higroskopijną W_h oraz popiół A. Na podstawie analizy uzyskanych wyników badań petrograficznych oraz właściwości fizykochemicznych, do dalszych badań wytypowano reprezentatywne próbki węgla. Różniły się one wiekiem, składem petrograficznym oraz stopniem uwęglenia, aby jak najlepiej przedstawić możliwości zastosowania analizowanych modeli w całym zakresie stopnia uwęglenia: dla węgla od nisko-, przez średnio-, po wysokouwęglone. Na podstawie analizy literatury oraz przeprowadzonych badań laboratoryjnych, między innymi refleksyjności wityryny (R_0), oraz zawartości części lotnych (V^{daf}), założono, że:

- próbki o R_0 do 1%, a V^{daf} od 30% traktować jako niskouwęglone [wg. Klasyfikacji ASTM są to węgle subbitumiczne i bitumiczne o wysokiej zawartości części lotnych (Stach et.al 1982), a wg UN-ECE (1998) są to węgle subbitumiczne i bitumiczne],
- próbki o R_0 od 1 do 1,4%, a V^{daf} od 30 do 24% traktować jako średniouwęglone (w przypadku wyników na granicy przedziałów, decydującym parametrem jest refleksyjność wityryny) [wg. Klasyfikacji ASTM są to węgle bitumiczne o średniej zawartości części lotnych (Stach et.al 1982), a wg UN-ECE (1998) są to węgle bitumiczne],
- próbki o R_0 powyżej 1,4%, a V^{daf} do 24%, jako wysokouwęglone [wg. Klasyfikacji ASTM są to węgle bitumiczne o niskiej zawartości części lotnych (Stach et.al 1982), a wg UN-ECE (1998) są to węgle bitumiczne i antracytowe].

Po przeanalizowaniu powyższych parametrów, do dalszych analiz wybrano 23 reprezentatywne próbki węgla (oznaczono je w tabeli 5.1 kolorem jasno niebieskim).

Tabela 5.1. Zestawienie prób węgla pobranych z Górnosląskiego Zagłębia Węglowego wraz z ich właściwościami fizykochemicznymi

Próbka	Nazwa Kopalni	W_h [%]	A [%]	V^{daf} [%]
D-1	KWK Bielszowice	1,72	2,11	33,26
D-2		1,50	4,28	31,37
D-3	KWK Krupiński	2,78	20,74	32,81
D-4*		2,60	20,73	35,24
D-5*	KWK Borynia	0,98	13,50	18,37
D-6*		1,53	4,01	25,05
D-7*	KWK Pniówek	1,47	29,35	27,07
D-8*		1,03	3,27	24,43
D-9*	KWK Knurów	1,44	10,47	27,76
D-10		1,47	3,87	31,68
D-11*	KWK Jankowice	3,28	7,66	33,88
D-12		3,55	6,10	33,23
D-13*	KWK Chwałowice	2,91	3,15	35,50
D-14	KWK Budryk	1,34	17,26	31,83
D-15		1,08	7,37	31,39
D-16	KWK Murcki-Staszic	2,24	1,78	31,27
D-17*		2,25	8,95	35,79
D-18*	KWK Rydułtowy	1,96	9,79	32,33
D-19		2,41	3,81	32,39
D-20	KWK Szczygłowice	1,33	7,22	31,44
D-21*		1,76	1,57	27,14
D-22*	KWK Zofiówka	1,12	5,80	25,37
D-23*		0,99	6,21	19,80
D-24*	ZG Sobieski	8,04	8,03	36,73
D-25*		11,59	8,63	35,12
D-26	ZG Janina	7,10	18,32	37,18
D-27		8,86	5,27	32,65
D-28*	KWK Bolesław Śmiały	2,51	3,85	38,31
D-29*		2,36	36,48	44,16
D-30	KWK Wujek-Śląsk	1,64	1,57	30,31
D-31		1,48	1,88	34,84
D-32*	KWK Sośnica	2,04	7,30	29,85
D-33		2,68	8,08	30,33
D-34*	KWK Piast	3,49	5,92	38,58
D-35		5,87	8,64	34,07
Cz. 97*	Ruch Górniczy „ČSA” Karwina - Kopalnie I oraz Dąbrowa koło Orłowej	1,47	14,58	40,97
D-37*	KWK Mysłowice-Wesoła	3,17	12,08	38,96
D-38	KWK Brzeszcze	1,90	5,51	26,93
D-39		2,70	9,15	32,80
Cz. 4006*	ČR Věřňovice	0,60	9,02	13,51
Cz. 4032*		0,62	7,54	13,62

* - węgle wytypowane do dalszych badań

Wytypowane węgle pogrupowano według ich stopnia uwęglenia i zestawiono w tabeli 5.2. Spośród próbek przeważają węgle niskouwęglone, ze względu na ich szeroką dostępność w warunkach Górnośląskiego Zagłębia Węglowego.

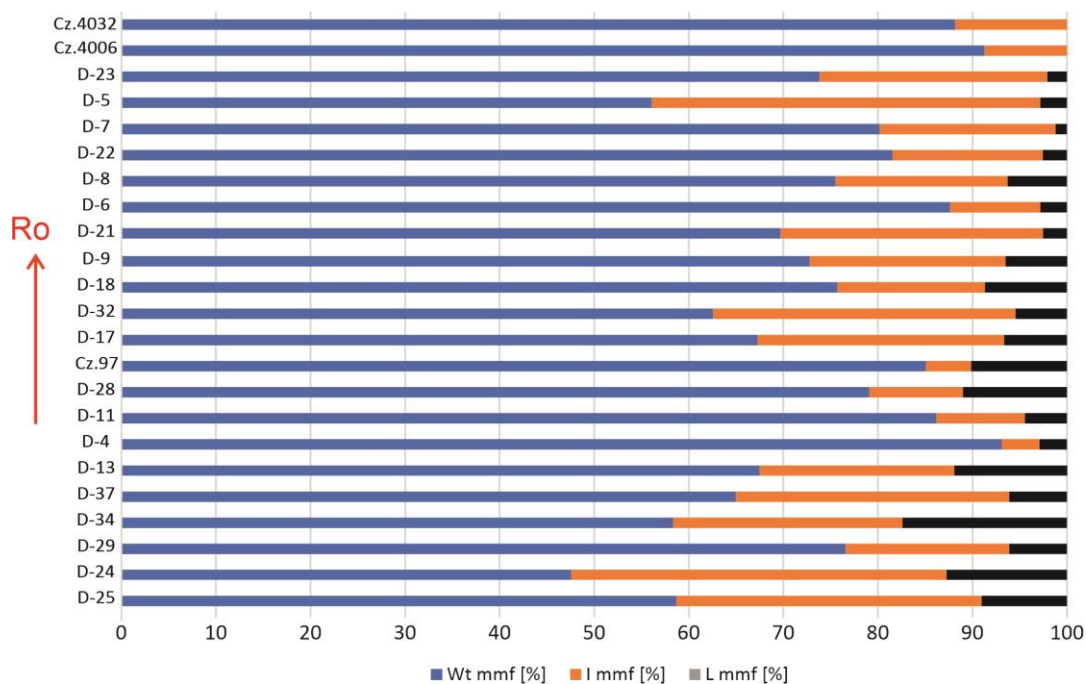
Tabela 5.2. Zestawienie wytypowanych do szczegółowych badań prób węgla pobranych z Górnośląskiego Zagłębia Węglowego

Próbka	Nazwa Kopalni	V^{daf} [%]	R_0 [%]
Węgle niskouwęglone			
D-25	Sobieski	35,12	0,435
D-24	Sobieski	36,73	0,470
D-29	Bolesław Śmiały	44,16	0,687
D-34	Piast	38,58	0,716
D-37	Mysłowice-Wesoła	38,96	0,735
D-13	Chwałowice	35,50	0,744
D-4	Krupiński	35,24	0,750
D-11	Jankowice	33,88	0,764
D-28	Bolesław Śmiały	38,31	0,766
Cz. 97	Ruch górniczy „ČSA” – Karwina-Kopalnie I oraz Dąbrowa k. Orłowej	40,97	0,784
D-17	Murcki-Staszic	35,79	0,790
D-32	Sośnica	29,85	0,847
D-18	Rydułtowy	32,33	0,879
D-9	Knurów	27,76	0,915
D-21	Szczygłowice	27,14	0,970
Węgle średniouwęglone			
D-6	Borynia	25,05	1,076
D-8	Pniówek	24,43	1,103
D-22	Zofiówka	25,37	1,113
D-7	Pniówek	27,07	1,116
D-5	Borynia	18,37	1,197
D-23	Zofiówka	19,80	1,361
Węgle wysokouwęglone			
Cz. 4006	ČR - Věřňovice	13,62	1,94
Cz. 4032	ČR - Věřňovice	13,51	2,01

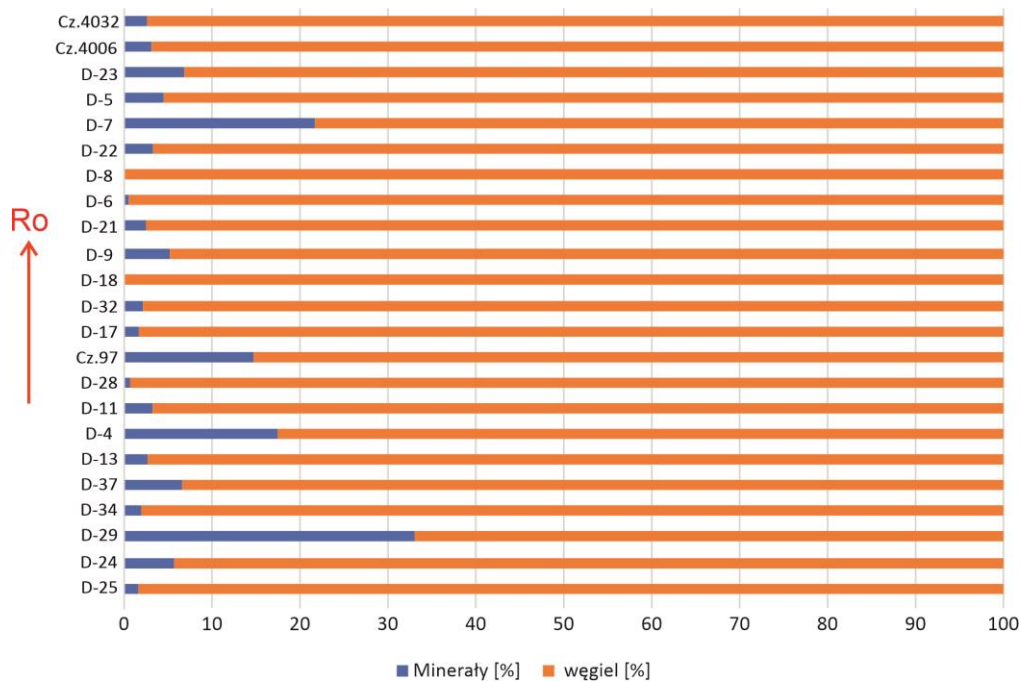
6. Przedstawienie wyników badań laboratoryjnych prób węgla pobranych z kopalń Górnośląskiego Zagłębia Węglowego oraz ich analiza

6.1. Kształtowanie się zmian parametrów petrograficznych: refleksyjności wityryny i składu macerałowego

Na potrzeby niniejszej pracy pod kątem petrografii analizowano 23 reprezentatywne próbki węgla kamiennego przedstawione w rozdziale 5. Badania wykonano w ramach współpracy Głównego Instytutu Górniczego z Instytutem Mechaniki Górotworu Polskiej Akademii Nauk, które opisano w niepublikowanej pracy K. Godyń (2020) pt. „Przeprowadzenie badań petrograficznych wraz z opracowaniem dokumentacji określającej wpływ uzyskanych wyników na możliwość zastosowania uniporowego i bidispersyjnego modelu sorpcji metanu na węglu kamiennym”. Przeprowadzono badania refleksyjności wityryny oraz składu macerałowego metodami mikroskopowymi. Dodatkowo, próbki analizowano pod kątem ich właściwości fizykochemicznych, w wyniku czego oznaczono zawartość wilgoci higroskopijnej W_h , popiołu A oraz części lotnych V^{daf} . Wyniki przeprowadzonych powyżej badań przedstawiono w tabeli 6.1 oraz na rysunkach 6.1 i 6.2. Zawartość poszczególnych grup macerałów przeliczono na czystą zawartość węgla (mmf - mineral matter free), podano także zawartość substancji mineralnej dla każdej próbki.



Rys. 6.1. Zawartość poszczególnych grup macerałów (mmf) w analizowanych próbkach węgla



Rys. 6.2. Zawartość substancji mineralnej w analizowanych próbkach węgla

Parametrem, który odgrywał kluczową rolę w podziale węgla według ich stopnia uwęglenia była refleksyjność wityrynytu R_0 . Na podstawie uzyskanych wyników badań, próbki węgla podzielono na nisko-, średnio- i wysokouwęglone. Ich podziału dokonano według założeń przedstawionych w rozdziale 5, mówiących o tym, że próbki o R_0 do 1%, a V^{daf} od 30% traktować jako niskouwęglone, próbki R_0 od 1 do 1,4%, a V^{daf} od 30 do 24% traktować jako średniouwęglone, a próbki o R_0 powyżej 1,4%, a V^{daf} do 24%, jako wysokouwęglone. W przypadku wyników na granicy przedziałów V^{daf} decydującym parametrem była refleksyjność wityrynytu. Na podstawie powyższych założeń, do węgla niskouwęglonych przyporządkowano próbki D-25, D-24, D-29, D-34, D-37, D-13, D-4, D-11, D-28, Cz. 97, D-17, D-32, D-18, D-9, D-21, których wartości refleksyjności wityrynytu wahały się w przedziale od 0,435 do 0,97%. Próbki średniouwęglone to D-6, D-8, D-22, D-7, D-5, D-23, których wartości refleksyjności wityrynytu wynosiły od 1,076 do 1,361%, a wysokouwęglone Cz. 4006 i Cz. 4032 o wartościach R_0 wynoszących 1,94 i 2,01%.

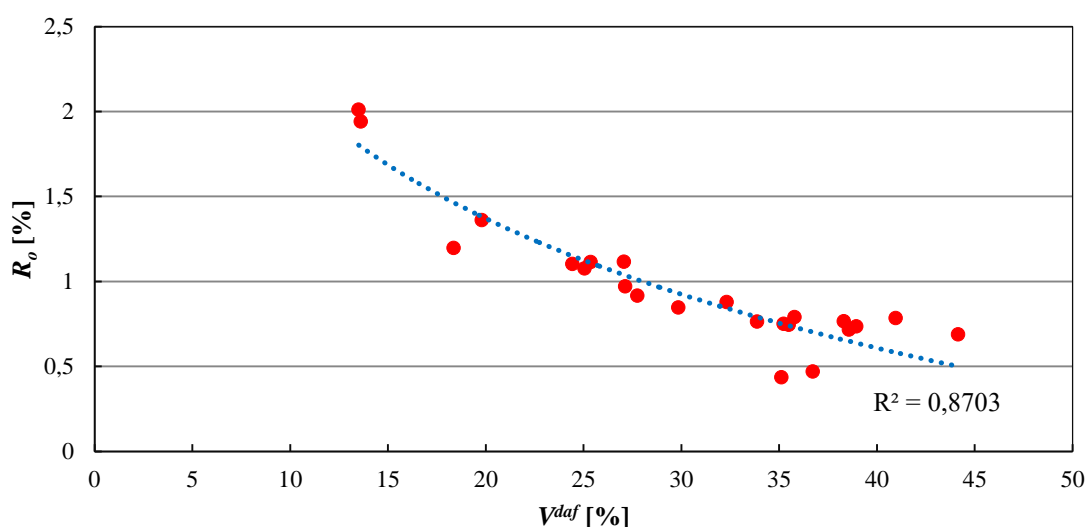
Tabela 6.1. Wyniki analiz fizykochemicznych i petrograficznych dla reprezentatywnych prób węgla kamiennego pobranych z Górnośląskiego Zagłębia Węglowego

Próbka	W_h [%]	A [%]	V^{daf} [%]	R_0 [%]	W_t^{mmf} [%]	I^{mmf} [%]	L^{mmf} [%]	Minerały [%]
Węgle niskouwęglone								
D-25	11,59	8,63	35,12	0,435	58,69	32,27	9,04	1,64
D-24	8,04	8,03	36,73	0,470	47,56	39,68	12,75	5,68
D-29	2,36	36,48	44,16	0,687	76,58	17,30	6,12	33,05
D-34	3,49	5,92	38,58	0,716	58,32	24,27	17,41	1,95
D-37	3,17	12,08	38,96	0,735	64,99	28,89	6,12	6,60
D-13	2,91	3,15	35,50	0,744	67,49	20,58	11,94	2,66
D-4	2,60	20,73	35,24	0,750	93,07	4,01	2,92	17,47
D-11	3,28	7,66	33,88	0,764	86,18	9,35	4,47	3,24
D-28	2,51	3,85	38,31	0,766	79,08	9,92	11,00	0,67
Cz. 97	1,47	14,58	40,97	0,784	85,08	4,76	10,15	14,72
D-17	2,25	8,95	35,79	0,790	67,25	26,10	6,65	1,70
D-32	2,04	7,30	29,85	0,847	62,56	31,98	5,46	2,14
D-18	1,96	9,79	32,33	0,879	75,73	15,57	8,70	0
D-9	1,44	10,47	27,76	0,915	72,78	20,72	6,51	5,19
D-21	1,76	1,57	27,14	0,970	69,71	27,75	2,54	2,48
Węgle średniouwęglone								
D-6	1,53	4,01	25,05	1,076	87,65	9,53	2,82	0,53
D-8	1,03	3,27	24,43	1,103	75,52	18,20	6,28	0
D-22	1,12	5,80	25,37	1,113	81,55	15,87	2,57	3,28
D-7	1,47	29,35	27,07	1,116	80,20	18,60	1,20	21,70
D-5	0,98	13,50	18,37	1,197	56,08	41,08	2,84	4,52
D-23	0,99	6,21	19,80	1,361	73,82	24,09	2,09	6,83
Węgle wysokouwęglone								
Cz. 4006	0,62	7,54	13,62	1,940	91,29	8,71	0	3,11
Cz. 4032	0,60	9,02	13,51	2,010	88,18	11,82	0	2,62

Drugim z parametrów, który posłużył klasyfikacji węgla, była zawartość części lotnych V^{daf} . Parametr ten w tym przypadku stosowano jako uzupełnienie i potwierdzenie poprawności podziału dokonanego na podstawie refleksyjności wityritu. Dla węgla niskouwęglonych określono graniczną wartość V^{daf} jako $> 30\%$. Większość ze

sklasyfikowanych węgli spełnia ten warunek, oprócz próbek D-32, D-9 i D-21, których wartości mieściły się w przedziale od 26,93 do 29,85%. Są to jednak wartości bliskie 30%. Dla węgli średniouwęglonych określono wartości klasyfikujące V^{daf} od 30 do 24%. Większość sklasyfikowanych węgli spełnia ten warunek oprócz prób D-5 i D-23, których wartości wynosiły 18,37 oraz 19,80%. Węgłe wysokouwęglone sklasyfikowano jako te, dla których wartość V^{daf} wynosi poniżej 24%. Wszystkie analizowane próbki spełniają te warunki, gdyż zawartość części lotnych wynosi w nich 13,61 i 13,51%. Tak jak wspomniano już wcześniej, w przypadku wątpliwości, lub wystąpienia wyników na granicy przedziałów V^{daf} , parametrem decydującym o klasyfikacji węgla według stopnia uwęglenia była refleksyjność wityrynytu.

Na podstawie przeprowadzonych badań refleksyjności wityrynytu oraz zawartości części lotnych, zaobserwowano i potwierdzono, że parametry te zależne są od stopnia uwęglenia węgla kamiennego. Zgodnie z oczekiwaniami, zależność R_0 od V^{daf} ukazuje, że węgle o niskim stopniu uwęglenia cechują się wysoką zawartością części lotnych, a im refleksyjność maleje, tym V^{daf} wzrasta, co przedstawiono w formie wykresu na rysunku 6.3. Analogiczne, węgle o wysokim stopniu uwęglenia cechują się niską zawartością części lotnych, a im refleksyjność wzrasta, tym V^{daf} ulega obniżeniu. Czerwonymi punktami zaznaczono wyniki poszczególnych próbek węgla dla zależności V^{daf} od R_0 , natomiast niebieską linią kropkowaną trend kształtowania się określonej korelacji. Nie jest ona idealnie prostoliniowa, gdyż na wartość V^{daf} wpływ ma także zawartość poszczególnych grup macerałów, szczególnie stosunek wityrynytu do inertynytu (Probierz i in., 2012).



Rys. 6.3. Zależność refleksyjności wityrynytu R_0 od zawartości części lotnych V^{daf} dla analizowanych próbek węgla

W kolejnej części tego rozdziału przedstawiono szczegółowe wyniki badań mikroskopowych, na podstawie których określono skład macerałowy poszczególnych próbek węgla. Opisy rozpoczęto od węgla charakteryzujących się najwyższą wartością refleksyjności wityrynytu, czyli wysokouwęglonych. Poniższe badania mikroskopowe wykonywano na zglądach, które analizowano w świetle białym odbitym, w immersji olejowej, przy powiększeniu 500x.

Opis próbek:

➤ **Cz. 4032 oraz Cz. 4006 ČR – Věřňovice** (Rysunek 6.4-6.7).

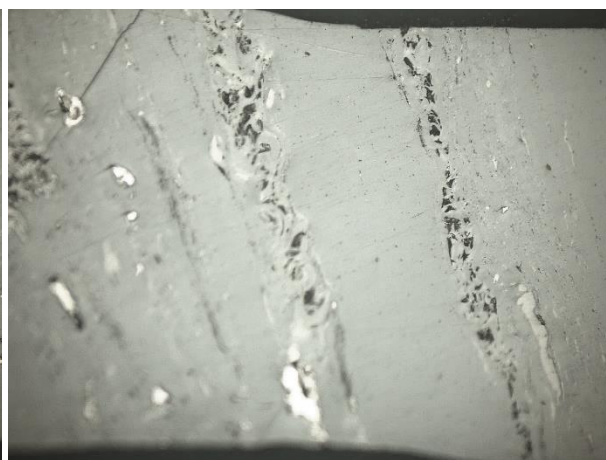
Próbki pochodzą z czeskiej części GZW. Oba węgle pochodzą z tej samej kopalni i mają zbliżone parametry petrograficzne. Zawartość części lotnych wynosiła odpowiednio 13,51 i 13,62% a refleksyjność 2,01 oraz 1,94%. W węglach tych zdecydowanie dominują macerały grupy wityrynytu – głównie kolotelinit, jest ich około 90%. W wityrynicie pojawiają się niekiedy szczelinki kontrakcyjne. Inertynit, głównie w postaci semifuzynitu, fuzynitu oraz inertodetrynytu, rzadziej funginitu występuje w około 10%. W obrazie mikroskopowym widoczna jest niekiedy budowa pasemkowa, podkreślona przez macerały grupy inertynytu oraz substancję mineralną.

W próbkach o wysokim stopniu uwęglenia nie obserwujemy macerałów grupy liptynytu. Efekt ten znany jest pod pojęciem wityryzacji liptynytu. Proces taki powoduje optyczne upodobnienie się liptynytu do wityrynytu, dlatego w obserwacjach mikroskopowych, w próbkach o R_0 powyżej 1,3 - 1,4 macerały grupy liptynytu są niewidoczne.

W obu próbkach występuje niewielki procent minerałów (około 3%). Obserwowane są głównie jako smugi ilaste występujące w wityrynicie oraz niekiedy w komórkach inertynytu.



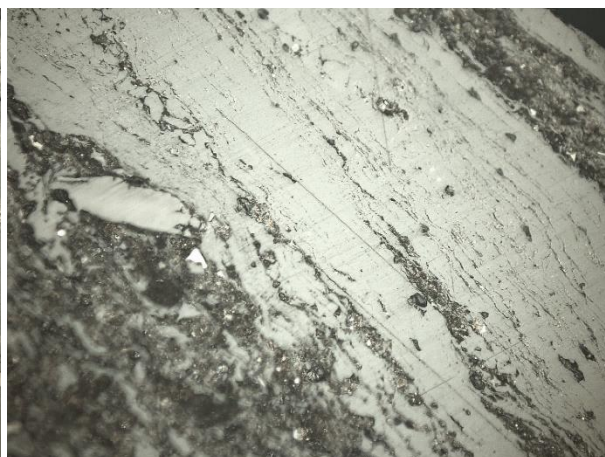
Rys. 6.4. Próbką Cz. 4032 węgiel – wityrynitowy z inertodetrynytem



Rys. 6.5. Próbką Cz. 4006 wityrynit z macerałami grupy inertynytu



Rys. 6.6. Próbką Cz. 4032 wityrynit z macerałami grupy inertynitu



Rys. 6.7. Próbką Cz. 4006 wityrynit i minerały grupy inertynitu

➤ **Próbka D-23** z kopalni Zofiówka (Rysunek 6.8 i 6.9).

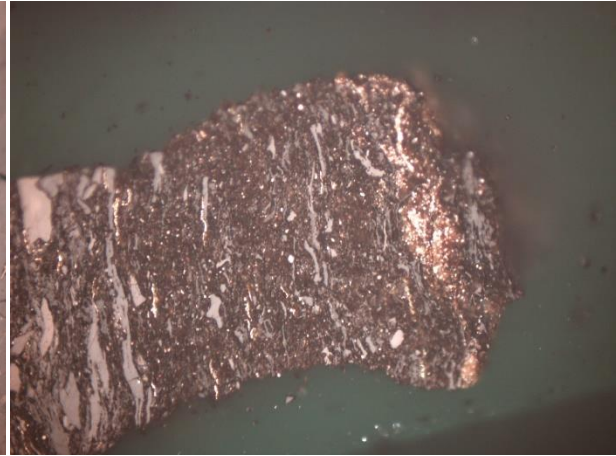
Węgiel D-23 zawiera 19,8% części lotnych oraz R_0 na poziomie 1,361%. Zbudowany jest głównie z macerałów grupy wityrynit (73,82%), w których dominuje kolotelinit, jednak zauważa się znaczną domieszkę telinitu z komórkami wypełnionymi mikrynit (macerałem grupy inertynitu) oraz rzadziej także rezynitem (macerałem grupy liptynit). Węgiel utworzony jest także przez macerały inertynitowe (24,09%). W grupie tej dominuje semifuzynit oraz inertodetrynit, rzadziej także fuzynit oraz mikrynit. Grupę liptynit, której zawartość wyznaczono na 2,1%, tworzą przede wszystkim sporynity.

Dość dużą domieszkę w węglu stanowią minerały (6,83%) tworzące fragmenty karbominerytowe (mieszanka węgla i minerałów). Są to głównie karbargility (mieszanka węgla oraz minerałów ilastych), pojawiają się także węglanowe lub siarczanowe żyłki.

W analizowanej próbce zaobserwowano fragmenty silnie spękanego, zmielonego węgla, który może pochodzić ze zlokalizowanego w pobliżu uskoku (rejon Zofiówki jest pocięty licznymi uskoki – ma budowę blokową).



Rys. 6.8. Próbkę D-23. Fragment węgla zbudowanego z kolotelinitu, sporynitu oraz niewielkich fragmentów inertodetrynit

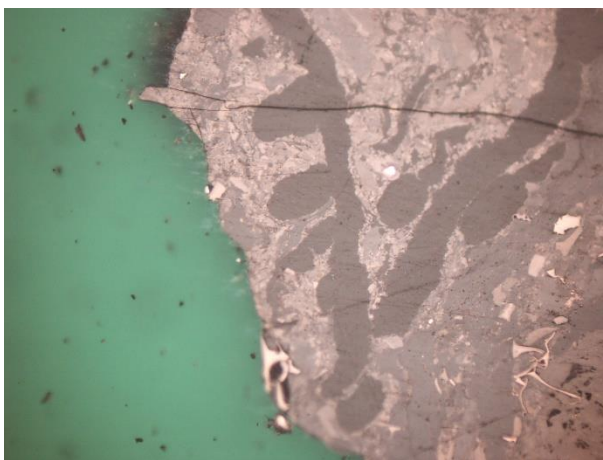


Rys. 6.9. Próbkę D-23. Fragment karbargilitowy

➤ **Próbkę D-5** z kopalni Borynia (Rysunek 6.10 i 6.11).

Jest to węgiel o niskiej zawartości części lotnych ($V^{daf} = 13,5\%$), a R_0 wynosi 1,197%. Próbkę zawiera znaczną ilość macerałów grupy inertynitu, co wpływa na obniżenie V^{daf} . W analizowanym węglu stwierdzono obecność 56,08% macerałów grupy wityrnytu. Dominującym macerałem tej grupy jest kolotelinit, czasem nieco spękany. Grupę inertynitu (41,08%) budują semifuzynity, fuzynity, inertodetrynit, rzadziej funginit i sekretynit czy makrynit. Macerały grupy liptynit występujące w ilości 2,8%. Jest to głównie sporynit w postaci makrospor, czasem dostrzec można także kutynit.

Minerały współtworzące próbkę to głównie substancja ilasta, występująca w formie smug, wtrąceń, czasem wypełniająca komórki inertynitu. Zawartość substancji mineralnej w próbce wynosi 4,5%.



Rys. 6.10. Próbkę D-5. Fragment węgla – trimacerytu, w centrum makrosporynit

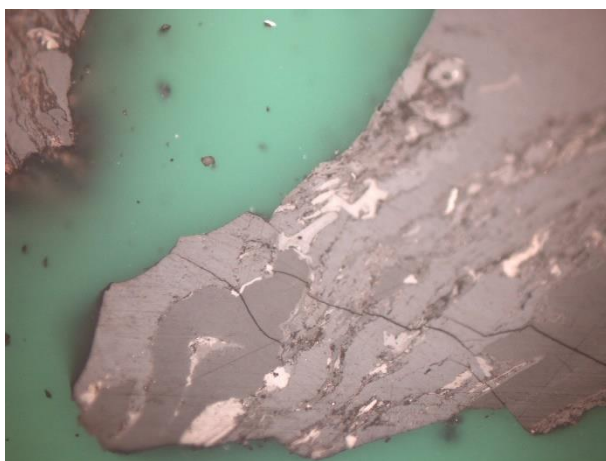


Rys. 6.11. Próbkę D-5. Węgiel zbudowany z inertynitu (gł. fuzynitu) oraz kolotelinitu

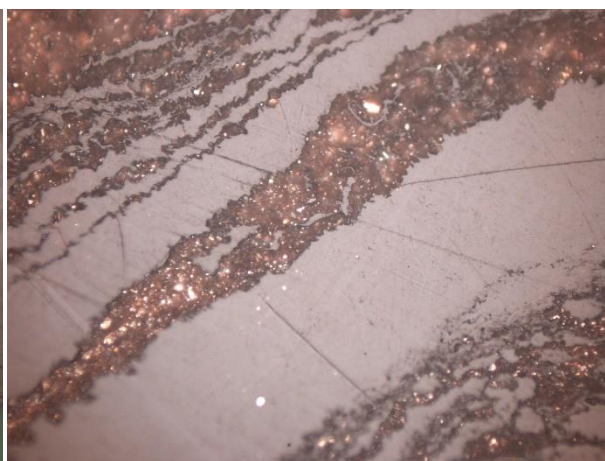
➤ **Próbka D-7** z kopalni Pniówek (Rysunek 6.12 i 6.13)

Analizowana próbka węgla o $V^{daf} = 27,07\%$, a $R_0 = 1,116\%$ zawiera w swoim składzie wityrynit (80,2%) – głównie kolotelinit, w którym tkwią pasemka minerałów oraz macerałów inertynitowych, rzadziej liptynitowych. Inertynit, który występuje w ilości 18,6%, reprezentują: fuzynit, funginit, inertodetrynit, rzadziej semifuzynit. Liptynitu w próbce jest niewiele, bo jedynie 1,2% i są to głównie sporych rozmiarów makrospory oraz niekiedy rezynit.

W analizowanym węglu zaobserwowano wysoką zawartość substancji mineralnej (aż 21%). Minerale reprezentowane są głównie przez substancję ilastą tworzącą smugi oraz minerały siarczkowe.



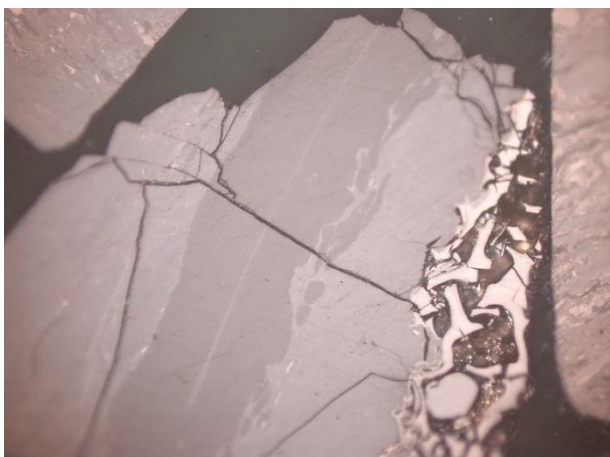
Rys. 6.12. Próbkę D-7. Fragment węgla zbudowanego z wityrynytu i tkwiących w nim inertodetrynitów oraz makrospory



Rys. 6.13. Próbkę D-7. Wityrynit z pasemkami substancji mineralnej – głównie ilastej

➤ **Próbka D-22** z kopalni Zofiówka (Rysunek 6.14 i 6.15)

Jest to próbka węgla pasemkowego o zawartości części lotnych 25,37%, a $R_0 = 1,113\%$, zawierająca w swoim składzie głównie wityrynit (81,55%). Wśród macerałów grupy wityrynytu dominuje kolotelinit, pojawia się także telinit i impregnujący jego komórki mikrynit lub rzadziej rezynit. W próbce występują różnorodne macerały grupy inertynytu (fuzynit, semifuzynit, inertodetrynit, mikrynit czy funginit). W węglu jest stosunkowo mało liptynytu (2,57%). Reprezentowany jest przez sporynit, kutynit i czasem rezynit. Minerale, głównie ilaste, występują w ilości 3,28%.



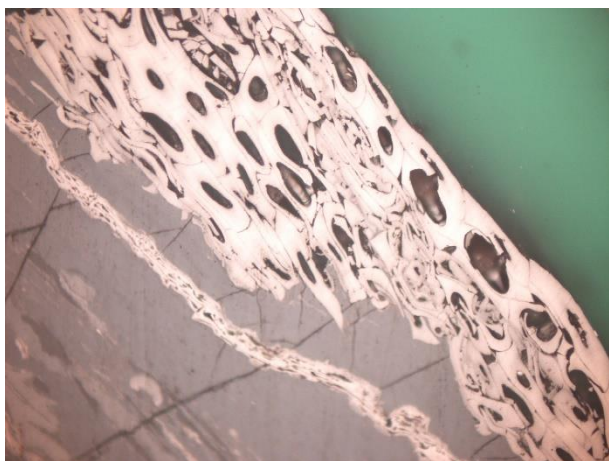
Rys. 6.14. Próbką D-22. Fragment lekko spękanego węgla zbudowanego z witrinitu oraz dużej makrospory oraz fragmentów inertynitowych



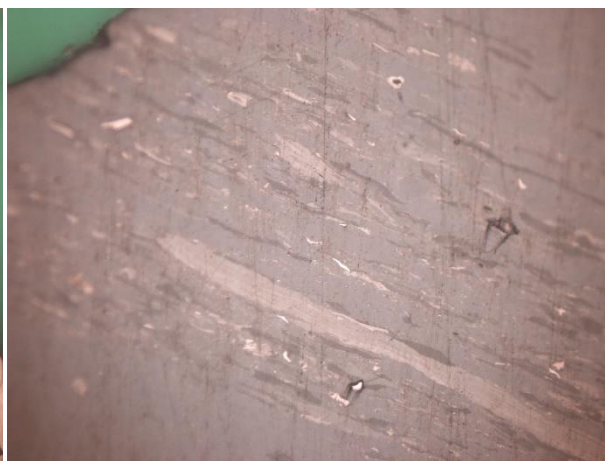
Rys. 6.15. Próbką D-22. Telinit impregnowany mikrynitom

➤ **Próbką D-8** z kopalni Pniówek (Rysunek 6.16 i 6.17)

Węgiel średniowęglony o $V^{daf} = 24,43\%$, a $R_0 = 1,103\%$, zbudowany jest głównie z witrinitu (75,52%) (kolotelinitu oraz telinitu, którego komórki wypełnione są mikrynitom). Macerały grupy inertynitu, występujące w ilości 18,2% i są to przede wszystkim: fuzynit, semifuzynit, funginit, inertodetrynit oraz makrynit. W analizowanym węglu zauważono dość dużo macerałów grupy liptynitu (6,28%). Są to głównie sporynity (mikro- i makrospory) oraz niekiedy kutynit. W węglu praktycznie nie zaobserwowano substancji mineralnej.



Rys. 6.16. Próbką D-8. Fragment węgla zbudowanego ze spękanego witrinitu, inertynitu oraz niewielkich fragmentów liptynitowych



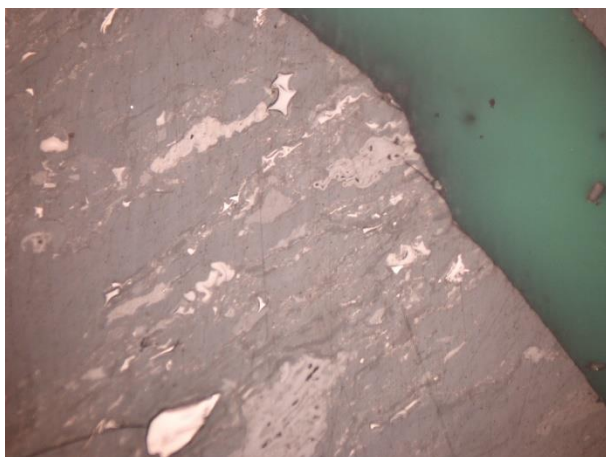
Rys. 6.17. Próbką D-8. Pasemkowo zbudowany trimaceryt

➤ **Próbką D-6** z kopalni Borynia (Rysunek 6.18 i 6.19)

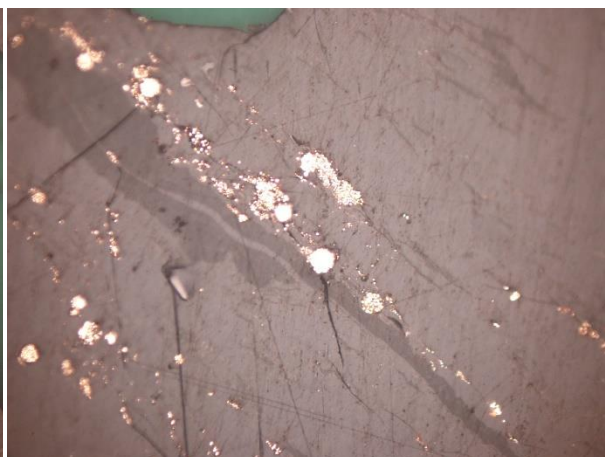
Analiza próbki D-3 wskazuje, że jest to węgiel witrinitowy (87,65%) o zawartości części lotnych 25,05% i refleksyjności witrinitu 1,076%. Dominującym macerałem jest tu

kolotelinit, rzadko pojawia się także telinit. W masywnym witrynie rozproszone są niekiedy drobne fragmenty inertodertynytu oraz rzadziej inne macerały grupy inertynitu (semifuzynit, fuzynit, funginit). Liptynit, w ilości 2,82%, występuje głównie w formie niewielkich sporynitów, niekiedy obserwuje się też makrospory.

Substancja mineralna występuje w próbce bardzo sporadycznie (0,56%). Są to węglany lub siarczany wypełniające komórki inertynitu oraz miejscami piryt, głównie framboidalny.



Rys. 6.18. Próbkę D-6. Fragment węgla zbudowanego z witrynu oraz rozproszonych macerałów grupy inertynitu i liptynitu

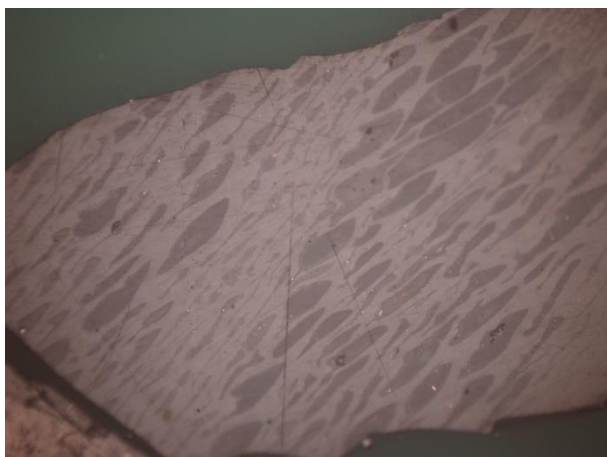


Rys. 6.19. Próbkę D-6. Sporynit oraz piryt framboidalny, które przecinają kolotelinit

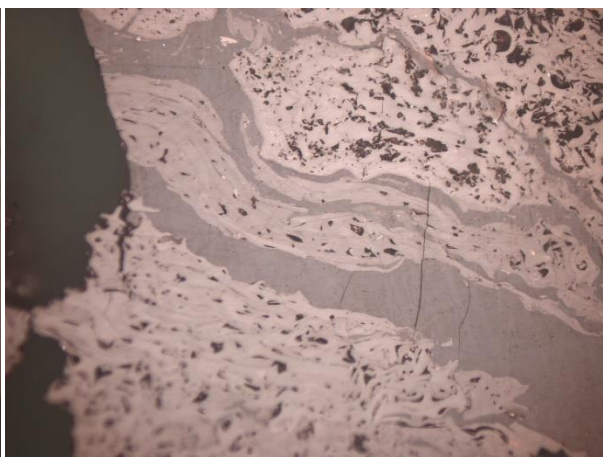
➤ **Próbkę D-21** z kopalni Szczygłowice (Rysunek 6.20 i 6.21)

Węgiel D-21 o zawartości części lotnych 27,14%, a $R_0 = 0,97\%$, zawiera w swoim składzie niemal 70% witrynu. Macerały tej grupy są reprezentowane głównie przez kolotelinit, lecz występuje też znaczna domieszka telinitu z rezynitem, oraz rzadziej mikrynit. Inertynit, którego zawartość wynosi 27,75%, jest reprezentowany przez fuzynit, semifuzynit, inertodetrynit, rzadziej także funginit oraz mikrynit. Liptynitu jest stosunkowo niewiele, bo 2,5%. Tworzą go sporynit i rezynit, głównie impregnujący telinit.

Minerały, głównie ilaste występują w niewielkiej ilości (2,5%). Ich obecność jest związana z węglem o prawdopodobnej genezie uskokowej. W próbce zauważono sporo materiału „odmienionego strukturalnie”. W skład potrzaskanej i przemielonej masy węglowej wchodzi także minerały.



Rys. 6.20. Próbkę D-21. Fragment węgla zbudowanego z wityrynytu – telinitu, którego komórki wypełnione są rezynitem



Rys. 6.21. Próbkę D-21. Inertynitowy fragment węgla, wraz z pasmami wityrynytu – kolotelinitu

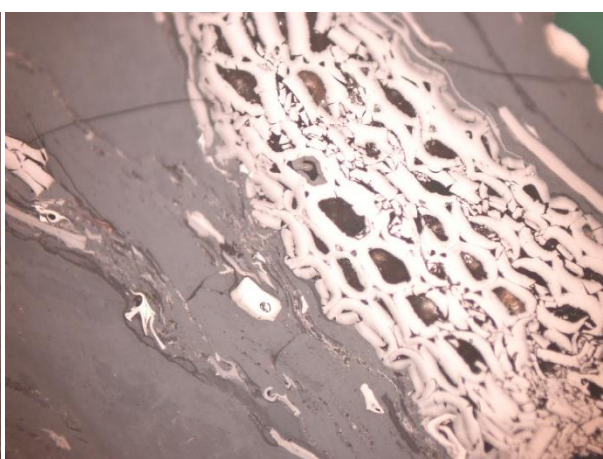
➤ **Próbkę D-9** z kopalni Knurów (Rysunek 6.22 i 6.23)

Węgiel D-9 o V^{daf} 27,76% i $R_0 = 0,915\%$, charakteryzuje się pasemkową budową i zawartością wityrynytu 72,78%. W grupie wityrynytu dominuje kolotelinit, miejscami pojawia się także telinit z komórkami wypełnionymi rezynitem. Grupę inertynitu (20,70%), buduje głównie fuzynit i semifuzynit, a także inertodetrynit i rzadziej funginit. W węglu pojawia się sporo liptynytu (6,51%). Są to głównie wystąpienia sporynytu – makro- i mikrospory, nieco mniej kutynitu, a także rezynit pojawiający się przede wszystkim w komórkach telinitu.

Minerały, których zawartość w próbce przekracza 5%, to fragmenty węglanowe oraz szczególnie w smugach, także ilaste. Substancja mineralna powypęłnia także niekiedy komórki inertynitu.



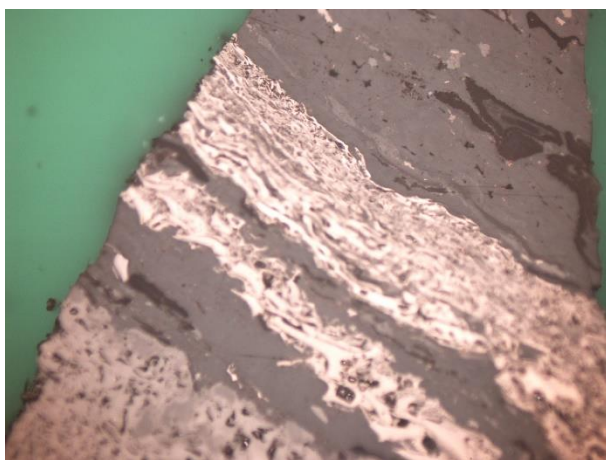
Rys. 6.22. Próbkę D-9. Fragment węgla wityrynitowego – kolotelinitu, miejscami pojawia się inertodetrynit oraz liptynit



Rys. 6.23. Próbkę D-9. Wityrynitowo-inertynitowy fragment węgla, wraz z pasmami kutynitu

➤ **Próbka D-18** z kopalni Rydułtowy (Rysunek 6.24 i 6.25)

Próbka D-18 o zawartości części lotnych 32,33% i refleksyjności wityrynytu 0,879%, to węgiel pasemkowy. Zawiera w swoim składzie 75,73% macerałów z grupy wityrynytu. Zaobserwowano dużą zawartość telinitu, w którego komórkach występuje głównie rezynit. Kolotelinit występuje przede wszystkim w pasmach pomiędzy innymi macerałami. Macerały grupy inertynitu, występujące w ilości 15,57%, są mocno zróżnicowane – występuje tu fuzynit, semifuzynit, inertodetrynit, makrynit, funginit. Liptynit, którego zawartość w węglu wyznaczono na niemal 9%, reprezentują przede wszystkim sporynity. W analizowanej próbce prawie nie występuje substancja mineralna.



Rys. 6.24. Próbka D-18. Fragment pasemek zbudowanych z wityrynytu, inertynitu oraz miejscami liptynytu



Rys. 6.25. Próbka D-18. Telinit, w którego komórkach pojawia się rezynit

➤ **Próbka D-32** z kopalni Sośnica (Rysunek 6.26 i 6.27)

Węgiel z kopalni Sośnica o niemal 30% zawartości części lotnych i $R_0 = 0,847\%$, zbudowany jest z 62,56% wityrynytu i prawie 32% z inertynitu. Macerały grupy wityrynytu tworzące próbkę, to przede wszystkim kolotelinit, lecz zaobserwowano także znaczną domieszkę telinitu z komórkami wypełnionymi mikrynitami i rezynitem. Macerały grupy inertynitu, to głównie fuzynit, semifuzynit, inertodetrynit, funginit oraz spora zawartość mikrynytu. Liptynit, występujący w ilości 5,5%, reprezentowany jest przez sporynity w postaci dużych makrospor i drobnych mikrospor oraz rezynitu.

Minerałów jest w próbce niewiele, bo jedynie 2,14%. Są to prawdopodobnie fragmenty węglanowe, ilaste oraz siarczkowe.



Rys. 6.26. Próbką D-32. Fragment węgla wityrynitowego – telinitu, którego komórki wypełnia rezynit oraz mikrynit

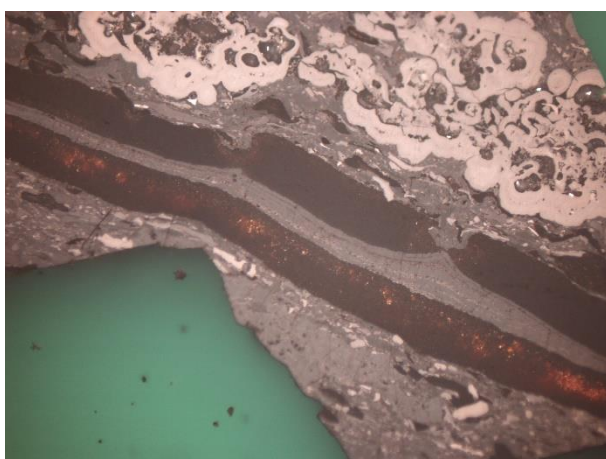


Rys. 6.27. Próbką D-32. Fragment makrosporynit

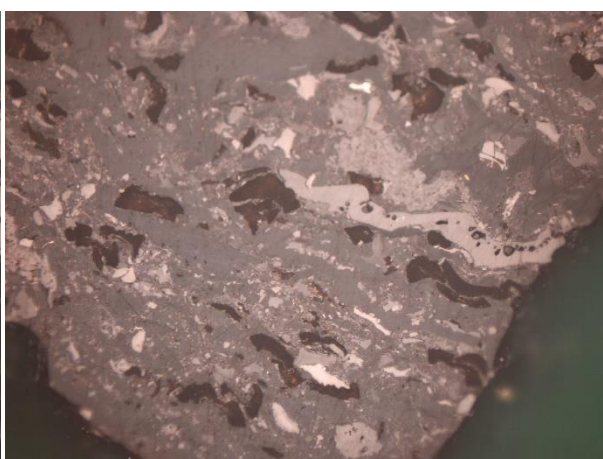
➤ **Próbką D-17** z kopalni Murcki-Staszic (Rysunek 6.28 i 6.29)

Węgiel D-17 o zawartości części lotnych 35,79% i $R_0 = 0,79\%$, zawiera w swoim składzie 67,25% macerałów grupy wityrynit, 26,1% grupy inertynit i 6,65% grupy liptynit. Pośród wityrynit zidentyfikowano kolotelinit oraz telinit z komórkami wypełnionymi mikrynit. Grupa inertynit składa się z semifuzynit, inertodetrynit oraz także z fuzynit, funginit oraz mikrynit. Liptynit jest reprezentowany głównie przez sporynit. Szczególną uwagę zwracają duże, podłużne makrospory. Ponadto w węglu zaobserwowano także mikrospory oraz kutynit.

Pośród minerałów, których jest niewiele, bo jedynie 1,7%, zauważono substancję ilastą oraz siarczany bądź węglany.



Rys. 6.28. Próbką D-17. Liptynit – makrosporynit oraz, inertynit – funginit tkwiące pośród macerałów wityrynitowych



Rys. 6.29. Próbką D-17. Trimaceryt

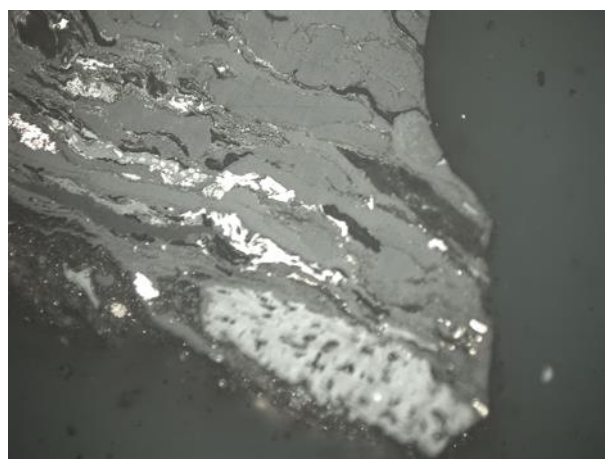
- **Próbka Cz. 97** z czeskiej kopalni „ČSA” – Karwina-Kopalnie I oraz Dąbrowa k. Orłowej (Rysunek 6.30 i 6.31)

Próbka z czeskiej kopalni „ČSA” należy do niskouwęglonego węgla kamiennego. V^{daf} wynosi 40,97%, a R_0 wyznaczono na poziomie 0,784%. Jest to węgiel wityrynitowy, zbudowany głównie z kolotelinitu. Zawartość macerałów tej grupy wynosi 85,08%. Macerały inertynitowe występują w ilości nieprzekraczającej 5%. Dominującym macerałem z grupy inertynitów jest inertodetrynit, pojawia się także fuzynit i semiofuzynit. W próbce występuje znaczna, bo ponad 10% zawartość macerałów grupy liptynitów. W grupie tej występują głównie sporynity, rzadziej kutynity.

Minerały, których zawartość przekracza 14% to głównie substancja ilasta tworząca smugi, laminy i przerosty w wityrynicie.



Rys. 6.30. Próbka Cz. 97 wityrynit ze smugami minerałów oraz liptynit



Rys. 6.31. Próbka Cz. 97 Trimaceryt

- **Próbka D-28** z kopalni Bolesław Śmiały (Rysunek 6.32 i 6.33)

Próbka węgla D-28 posiada niski stopień uwęglenia i zawartości części lotnych na poziomie 38,31% i $R_0 = 0,766\%$. Ilość macerałów wityrynitów w analizowanej próbce wynosi 79,08%. Macerały grupy wityrynitów są reprezentowane przede wszystkim przez kolotelinit, rzadko przez telinit. Grupa inertynitów, występująca w ilości 9,92%, obejmuje głównie semiofuzynit, inertodetrynit i funginit. W analizowanym węglu występuje duża zawartość macerałów grupy liptynitów (aż 11%). Macerał ten występuje przede wszystkim jako makro- i mikrosporynity.

Minerały w próbce D-28 występują śladowo. Jest ich jedynie 0,67% i pojawiają się niekiedy w komórkach inertynitów.



Rys. 6.32. Próbkę D-28. Witrynit – kolotelinit



Rys. 6.33. Próbkę D-28. Makrospory tkwiące w kolotelinicie

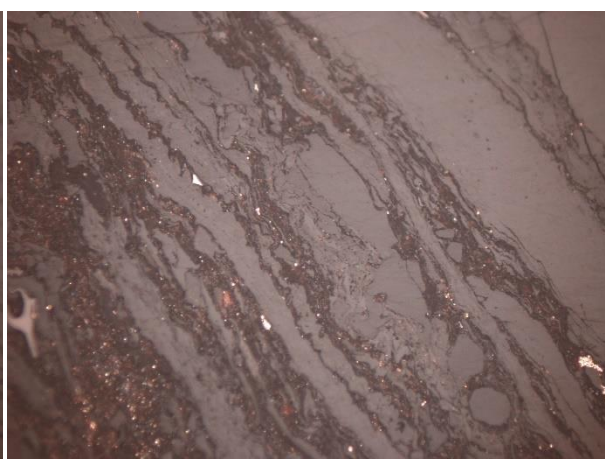
➤ **Próbkę D-11** z kopalni Jankowice (Rysunek 6.34 i 6.35)

Węgiel pochodzący z kopalni Jankowice charakteryzuje się zawartością części lotnych na poziomie niemal 34% a $R_0 = 0,764\%$. Jest to węgiel witrynitowy, gdyż jest w nim 86,18% tego macerału. Jest to węgiel miejscami cechujący się pasemkowością. Grupę witrynitów budują takie macerały jak kolotelinit, telinit z rezyntem wypełniającym jego komórki oraz korpożelinit i żelinit. Grupę inertynitów (9,35%) tworzą: sfuzynit, semifuzynit, funginit, inertodetrynit. Liptynit, którego zawartość oszacowano na 4,47%, zbudowany jest głównie ze sporynitów, kutynitów oraz rezyntów.

Substancja mineralna, której stwierdzono 3,24%, jest utworzona głównie z minerałów ilastych występujących zwykle w smugach i pasemkach, a niekiedy także pirytu.



Rys. 6.34. Próbkę D-11. Telinit z komórkami wypełnionymi rezyntem

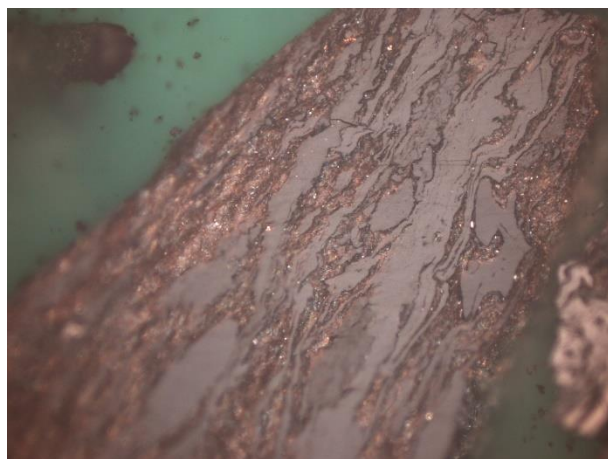


Rys. 6.35. Próbkę D-11. Witrynit (kolotelinit, korpożelinit) z pasemkami substancji mineralnej, głównie ilastej

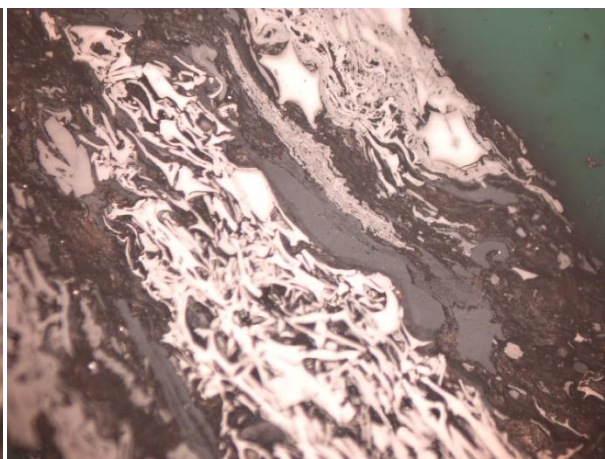
➤ **Próbka D-4** z kopalni Krupiński (Rysunek 6.36 i 6.37)

Próbka z kopalni Krupiński o $V^{daf} = 35,24\%$ i $R_0 = 0,75\%$, jest węglem wybitnie wityrynitowym. Zawartość macerałów tej grupy wynosi tu ponad 93%. Grupa wityrynitów jest reprezentowana przez czysty kolotelinit oraz rzadziej telinit i żelinit/korpożelinit występujący w laminach pomiędzy minerałami. Inertynitów jest w próbce niewiele, bo jedynie 4%. Grupę tę reprezentują drobne wkładki, głównie fuzynit i inertodetrynit. Liptynitów w analizowanym węglu jest również niewiele (2,92%), a obecne macerały tej grupy należą do mikrosporynitów.

W próbce D-4 zaobserwowano dużą domieszkę substancji mineralnej (aż 17,47%). Minerale są reprezentowane przez substancję ilastą, tworzącą laminy i przerosty w wityrynicie. Ponadto zaobserwowano także komórki inertynitowe wypełnione minerałami ilastymi, węglanami oraz siarczkami.



Rys. 6.36. Próbka D-4. Wityrynitów poprzerastany substancją mineralną



Rys. 6.37. Próbka D-4. Inertynitowe laminy, wśród których zaobserwować można wityrynit oraz substancję ilastą

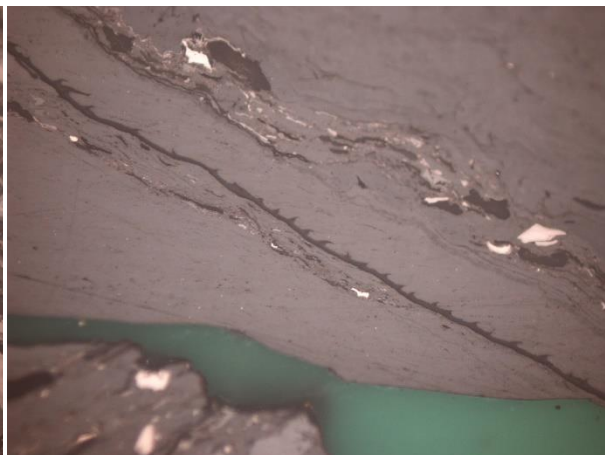
➤ **Próbka D-13** z kopalni Chwałowice (Rysunek 6.38 i 6.39)

Próbka D-13 z kopalni Chwałowice zawiera 35,5% części lotnych a $R_0 = 0,744\%$. Dominującym macerałem analizowanej próbki jest wityrynit, który występuje w ilości 67,5%, a reprezentowany jest przez kolotelinit oraz rzadziej telinit. Inertynit, występujący w próbce w ilości 20,58% tworzą takie macerały jak: inertodetrynit, funginit, semifuzynit oraz fuzynit. Analizując węgiel z kopalni Chwałowice, uwagę zwraca wysoka zawartość macerałów grupy liptynitów. W grupie tej dominuje sporynit (mikro- oraz makrospory), kutynit, a niekiedy także rezynit. Charakterystyczną cechą analizowanego węgla jest też występowanie bezładnie rozmieszczonych fragmentów zbudowanych z liptynitów, inertynitów oraz minerałów.

Substancja mineralna współtworząca analizowaną próbkę występuje w ilości 2,66% i jest to głównie substancja ilasta.



Rys. 6.38. Próbką D-13. Liptynit, inertynit oraz minerały rozmieszczone bezładnie w próbce węgla



Rys. 6.39. Próbką D-13. Witrynit „przecięty” ząbkowanym kutynitem

➤ **Próbka D-37** z kopalni Mysłowice-Wesoła (Rysunek 6.40 i 6.41)

Próbka niskowęglonego węgla (D-27) o zawartości części lotnych 39%, a $R_0 = 0,735\%$. Dominującą grupą macerałów jest witrynit, który występuje w ilości 65%. Zbudowany jest z kolotelinitu oraz telinitu. Grupę macerałów inertynitowych (28,89%) tworzą inetrodetrynit, semifuzynit, funginit. Macerałów grupy witrynitów jest w próbce 6,12%. Są to głównie różnej wielkości sporynity.

Zawartość substancji mineralnej wynosi 6,6%. Budują ją głównie węglany bądź siarczany oraz siarczki, które niekiedy zabudowują komórki inertynitowe.



Rys. 6.40. Próbką D-37. Telinit impregnowany mikrynitom

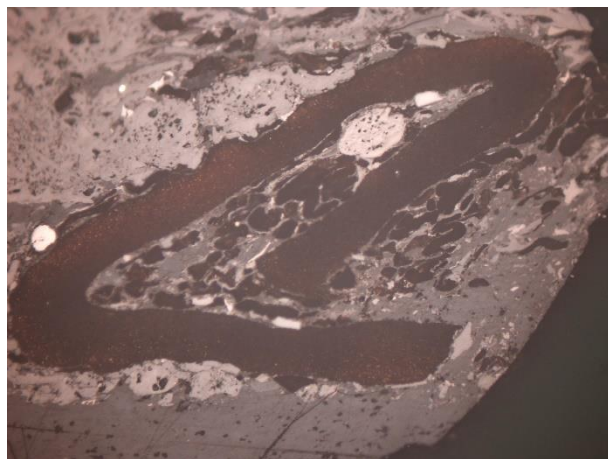


Rys. 6.41. Próbką D-37. Trimaceryt

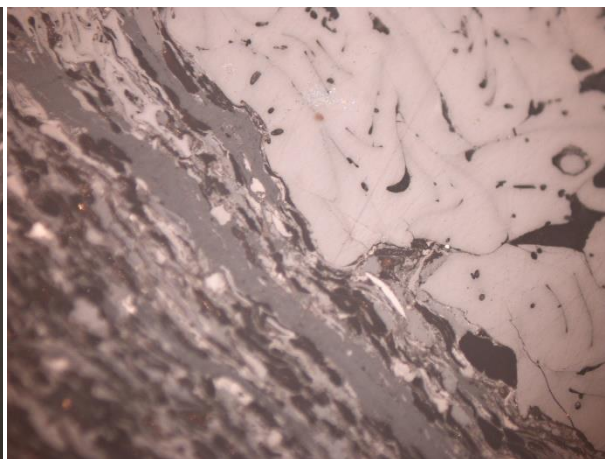
➤ **Próbka D-34** z kopalni Piast (Rysunek 6.42 i 6.43)

Próbka węgla z kopalni Piast o zawartości części lotnych 38,58% i $R_0 = 0,716\%$, należy do niskouwęglonych węgli kamiennych. Zawartość macerałów grupy wityrynytu wynosi 58,32%, grupy inertynitu 24,27%, a grupy liptynytu aż 17,41%. Wityrynit zbudowany jest głównie z kolotelinitu, rzadziej z telinitu, którego komórki wypełnione są mikrynytem lub rezynitem. Grupę inertynitu tworzą fuzynit, semifuzynit, funginit, inertodertynit, sekretynit, makrynit oraz mikrynit. Licznie występujący liptynit pojawia się w postaci sporynytu (makro- i mikrosporynytu).

Minerały występujące w węglu w ilości nieprzekraczającej 2% to głównie węglany bądź siarczany, które wykrystalizowały w pustkach lub szczelinach – utworzyły drobne żyłki.



Rys. 6.42. Próbka D-34. Makro- i mikrosporynytu pośród macerałów grupy wityrynytu i inertynitu

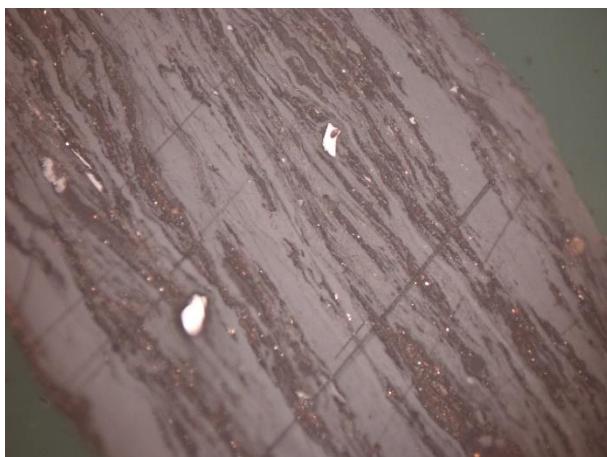


Rys. 6.43. Próbka D-34. Trimaceryt oraz dużych rozmiarów funginit

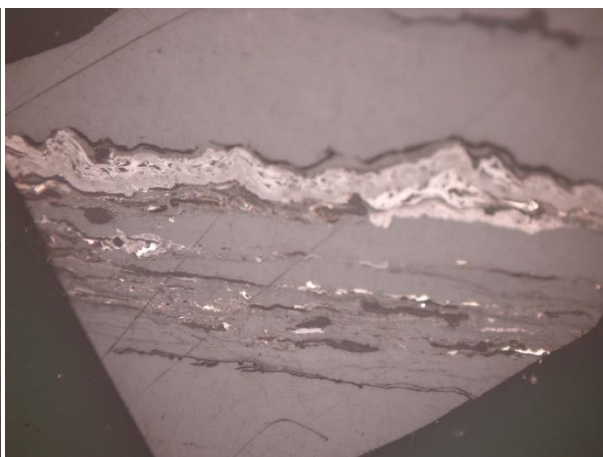
➤ **Próbka D-29** z kopalni Bolesław Śmiały (Rysunek 6.44 i 6.45)

Próbka niskouwęglonego węgla (D-29) o bardzo wysokiej zawartości części lotnych rzędu 44,16% i $R_0 = 0,687\%$. Próbka składa się z macerałów grupy wityrynytu (76,58%), macerałów grupy inertynitu (17,3%), a także grupy liptynytu (6,12%). Wityrynit występuje w formie kolotelinitu oraz żelinitu/korpożelinitu. Pośród macerałów inertynitowych wyróżniono fuzynit i semifuzynit oraz funginit i inertodertynit. Liptynit występuje w postaci sporynytu oraz kutynitu.

W próbce występuje bardzo duża domieszka substancji mineralnej (aż 33%). Tworzą ją głównie minerały ilaste występujące w smugach, laminach, przerastające macerały grupy wityrynytu. Ponadto pojawiają się także piryty i inne minerały siarczkowe.



Rys. 6.44. Próbkę D-29. Witrynit z przerostami substancji mineralnej

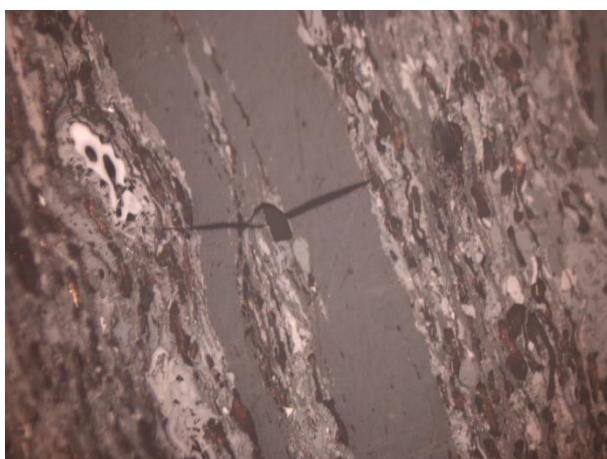


Rys. 6.45. Próbkę D-29. Witrynit z laminami inertynitowymi, liptynitowymi oraz mineralnymi

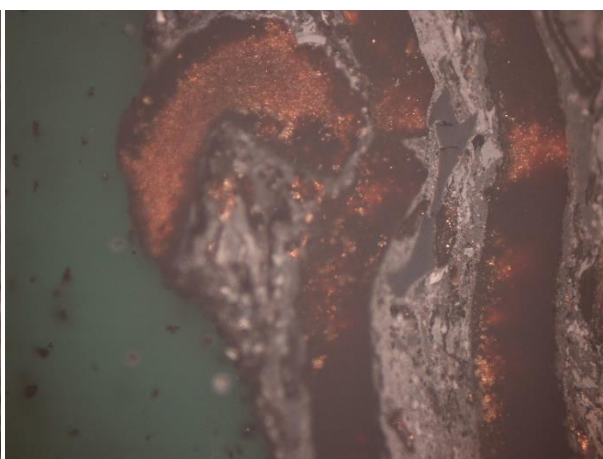
➤ **Próbkę D-24** z kopalni Sobieski (Rysunek 6.46 i 6.47)

Analizowana próbkę D-24 jest niskouwęglona, zawiera niemal 37% substancji lotnych, a refleksyjność witrynitę wynosi zaledwie 0,47% (wg klasyfikacji ASTM jest to węgiel subbitumiczny). Jest to węgiel zawierający tylko 47,56% macerałów grupy witrynitę i aż 39,68% macerałów grupy inertynitę oraz 12,75% macerałów liptynitowych. Witrynit występuje w formie kolotelinitę, często spękanego, pojawiającego się w laminach oraz rzadziej także telinitę z mikrynitę. Inertynit reprezentują takie macerały jak semifuzynit, inertodetrynit, fuzynit, funginit oraz smugi mikrynitę. Liptynit tworzą głównie dużych rozmiarów makrospory oraz drobny mikrosporynit.

Zawartość minerałów w próbce wynosi 5,68%. Są to głównie minerały ilaste występujące w smugach i laminach węgla.



Rys. 6.46. Próbkę D-24. Lamina spękanego witrynitę w otoczeniu trimacerytu

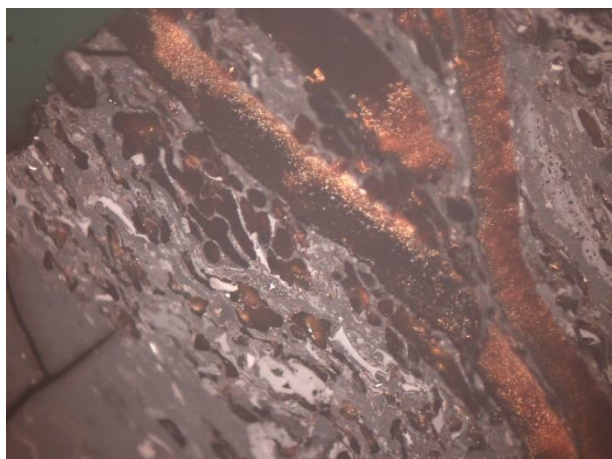


Rys. 6.47. Próbkę D-24. Makrospory w węglu

➤ **Próbka D-25** z kopalni Sobieski (Rysunek 6.48 i 6.49)

Próbka z kopalni Sobieski charakteryzuje się najniższym z wszystkich analizowanych w pracy węgla stopniem uwęglenia $R_0 = 0,435\%$ i zawartością części lotnych 35,12%. Tak jak próbka D-24, także ten węgiel zaliczyć można do węgla subbitumicznego (Stach et, al. 1982). Macerały grupy wityrynitę występują w ilości 58,69%. Grupę tą buduje głównie kolotelinit, lecz pojawia się także telinit impregnowany mikrynitom. Macerały budujące grupę inertynitu to przede wszystkim fuzynit, semifuzynit, mikrynit, funginit i inertodetrynit. Liptynit, którego zawartość przekracza 9%, tworzą sporynity (makroskopy i drobne, liczne mikrospory).

Minerały występują w ilości 1,64%. Występują w komórkach inertynitu, czasem w formie siarczków.



Rys. 6.48. Próbka D-25. Sporynit (makro i mikroskopy) w otoczeniu wityrynitę i inertynitu



Rys. 6.49. Próbka D-25. Spękany fragment telinitę z impregnacją mikrynitową

6.2. Przedstawienie przebiegu krzywych sorpcji oraz kształtowanie się zmian właściwości sorpcyjnych

Dla wytypowanych prób węgla przeprowadzono badania kinetyki sorpcji metanu z wykorzystaniem systemu sorpcyjnego IGA-001 w warunkach stałego ciśnienia wynoszącego 0,1 MPa, w temperaturze 25°C. W wyniku powyższych badań wyznaczono właściwości sorpcyjne takie jak pojemność sorpcyjna (a_{csw}) oraz efektywny współczynnik dyfuzji (D_e). Uzyskane wartości pojemności sorpcyjnej przeliczane były na stan suchy, bezpopiołowy (csw). W ramach powyższej analizy wyznaczono również połówkowy czas sorpcji $t_{1/2}$, stanowiący czas, w którym ilość sorbowanego gazu stanowi połowę ilości całkowitego nasycenia próbki.

Jednym z parametrów dodatkowych, wyznaczanych w celu określenia potencjalnej możliwości wystąpienia zjawiska wyrzutu gazów i skał jest pojemność sorpcyjna a_{csw} , która jest istotnym parametrem decydującym o całkowitej zawartości metanu w pokładzie węgla, wyznaczana w stanie równowagi sorpcyjnej. Określa ona ilość gazu, który związany jest sorpcyjnie w jednostkowej masie próbki przy określonym, stałym ciśnieniu i temperaturze. Szczególnie niebezpieczne warunki występują, gdy wartość metanonośności jest wysoka, a pojemności sorpcyjnej niska ($M_o \gg a_{csw}$), wówczas występują warunki sprzyjające akumulacji metanu wolnego w węglu, co sprzyjać może wystąpieniu zjawisk gazogeodynamicznych. Wyniki badań właściwości sorpcyjnych analizowanych prób węgla kamiennego tj. pojemności sorpcyjnej, efektywnego współczynnika dyfuzji oraz połówkowego czasu sorpcji zestawiono w formie tabeli 6.2.

Na podstawie analizy uzyskanych wartości pojemności sorpcyjnej dla węgla niskouwęglonych stwierdza się, że ich wartości wahają się w granicach od 1,993 do 3,958 [cm³/g]. Najwyższą wartość uzyskano dla próbki D-25, a najniższą dla próbki Cz. 97. W przypadku węgla średniouwęglonych uzyskano wyniki od 2,644 do 4,255 [cm³/g], gdzie najwyższą wartość uzyskano dla próbki D-22, a najniższą dla D-7. Dla węgla wysokouwęglonych uzyskano wartości 2,936 [cm³/g] dla próbki Cz. 4006 oraz 4,094 [cm³/g] dla próbki Cz. 4032.

Drugim z wyznaczanych parametrów kinetyki sorpcji był połówkowy czas sorpcji. Jego wartości w przypadku węgla niskouwęglonych wahały się w granicach od 248 do 13919 sekund. Najniższą wartość wynoszącą 248 sekund uzyskano dla próbki D-24, natomiast najwyższą wynoszącą 13919 sekund, dla próbki D-18. W przypadku węgla średniouwęglonych uzyskano wartości od 2683 sekund dla próbki D-8, do 14791 sekund dla próbki D-22. Dla węgla wysokouwęglonych uzyskano odpowiednio wyniki: dla próbki Cz. 4006 – 18590 sekund oraz dla próbki Cz. 4032 – 11322 sekund.

Tabela 6.2. Zestawienie wyznaczonych właściwości sorpcyjnych analizowanych prób węgla kamiennego

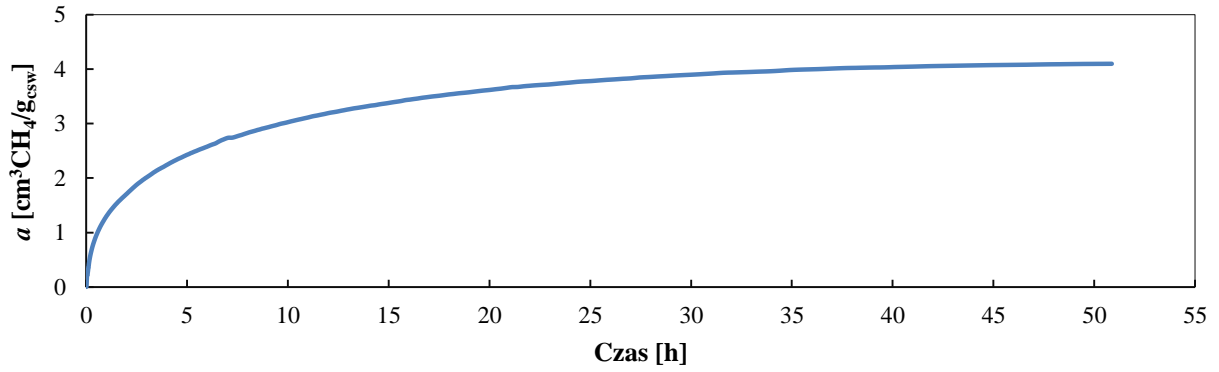
Próbka	a_{csw} [cm ³ /g]	$t_{1/2}$ [s]	D_e [cm ² /s] (obliczone ze wzoru Timofiejewa)
Węgle niskouwęglone			
D-25	3,958	280	1,390e-08
D-24	3,936	248	1,560e-08
D-29	2,171	3873	0,100e-08
D-34	3,122	4061	0,096e-08
D-37	2,736	3265	0,119e-08
D-13	3,329	4555	0,085e-08
D-4	2,532	8676	0,045e-08
D-11	3,530	7174	0,054e-08
D-28	2,596	11146	0,035e-08
Cz. 97	1,993	6567	0,059e-08
D-17	3,211	3382	0,115e-08
D-32	3,153	6191	0,063e-08
D-18	2,589	13919	0,028e-08
D-9	3,152	6570	0,059e-08
D-21	3,103	6663	0,058e-08
Węgle średniouwęglone			
D-6	3,166	5397	0,072e-08
D-8	3,405	2683	0,145e-08
D-22	4,255	14791	0,026e-08
D-7	2,644	2839	0,137e-08
D-5	3,211	4339	0,089e-08
D-23	3,256	5670	0,069e-08
Węgle wysokouwęglone			
Cz. 4006	2,936	18590	0,021e-08
Cz. 4032	4,094	11322	0,034e-08

Kolejnym z analizowanych parametrów był efektywny współczynnik dyfuzji D_e , wyznaczony na podstawie wzoru Timofiejewa, który przedstawiono w rozdziale 3.4.1 (równanie 11). Jego wartość obliczana jest na podstawie połówkowego czasu sorpcji $t_{1/2}$. Dla węgla niskouwęglonych uzyskane wartości efektywnego współczynnika dyfuzji wahały

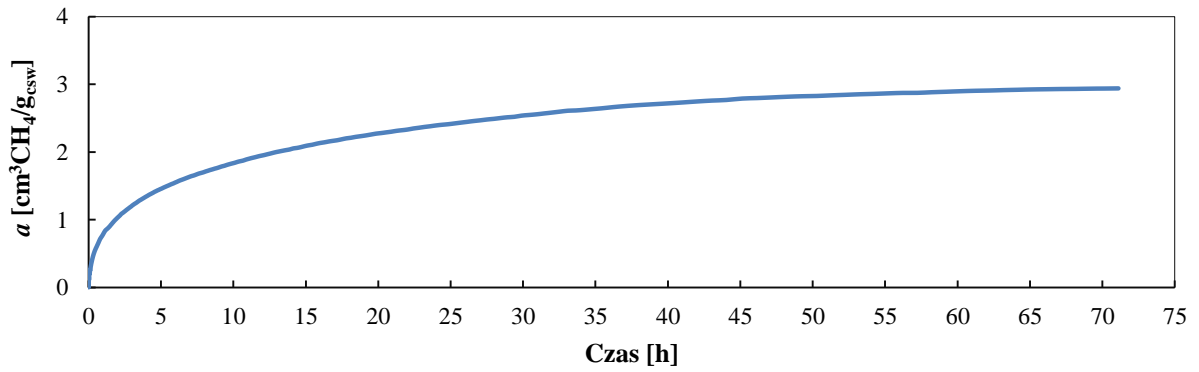
się w granicach od $1,560e-08$ cm^2/s dla próbki D-25, do $0,028e-08$ cm^2/s dla próbki D-18. Dla węgla średniouwęglonych uzyskano wyniki od $0,026e-08$ cm^2/s do $0,145e-08$ cm^2/s . Najniższą wartość zaobserwowano dla próbki D-22, a najwyższą dla D-8. W przypadku węgla wysokouwęglonych uzyskano wartości: $0,021e-08$ cm^2/s dla próbki Cz. 4006 oraz $0,034e-08$ cm^2/s dla próbki Cz. 4032.

Powyższe parametry wyznaczone zostały na podstawie danych eksperymentalnych, które uzyskano w wyniku przeprowadzonych badań kinetyki sorpcji. Pomiarów rzeczywiste prowadzone były w zmiennych okresach czasu, z większą częstotliwością w początkowym etapie procesu sorpcji. Liczba pomiarów zależna była od czasu, w którym dochodziło do ustalenia równowagi sorpcyjnej. Stan równowagi sorpcyjnej ustalany był w momencie, kiedy wzrost masy węgla w wyniku sorpcji metanu nie zmieniał się, lub zmieniał się na tyle nieznacznie, że nie wpływa to na wyznaczone parametry oraz dalsze kroki związane z modelowaniem. Liczba pomiarów wynosiła, w zależności od badanej próbki, od około 250 do 500. Na podstawie uzyskanych wyników badań kinetyki sorpcji wyznaczono krzywe określające przebieg sorpcji dla wszystkich z wytypowanych prób węgla. Opisują one zależność wielkości zaadsorbowanego metanu w określonej masie węgla od czasu. Powyższe krzywe przedstawiono w formie rysunków 6.50 – 6.72. Przedstawione dane eksperymentalne oraz rzeczywisty przebieg kinetyki sorpcji, będą podstawą do dalszych rozważań związanych z możliwością aplikacji modelu uniporowego i bidispersyjnego.

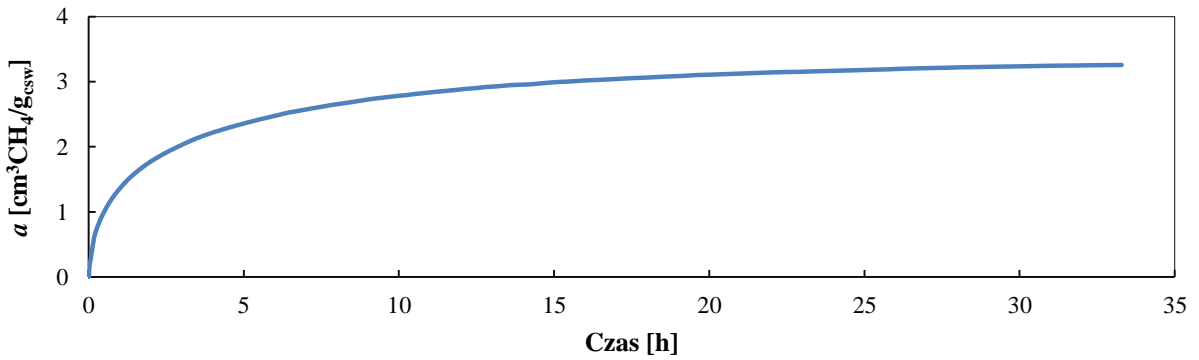
Na podstawie analizy uzyskanych krzywych sorpcji zaobserwować można różny czas, w którym osiągnany był stan równowagi sorpcyjnej dla poszczególnych prób węgla. Zróżnicowana jest również wielkość współczynnika określającego poziom maksymalnej objętości metanu, który adsorbowany był w strukturze węgla kamiennego w odniesieniu do jego masy – pojemność sorpcyjna – a [$\text{cm}^3\text{CH}_4/\text{g}_{\text{csw}}$]. Na podstawie analizy uzyskanych krzywych (rysunek 6.50 – 6.72), stwierdza się, że dla niektórych prób wystarczyło kilka godzin (2-3) aby osiągnąć stan równowagi sorpcyjnej (próby D-24 i D-25), natomiast dla innych konieczne było prowadzenie procesu sorpcji do 65-70 godzin (próby D-18 oraz Cz. 4006). Różnice te wynikają ze zróżnicowanych zdolności sorpcyjnych analizowanych prób węgla.



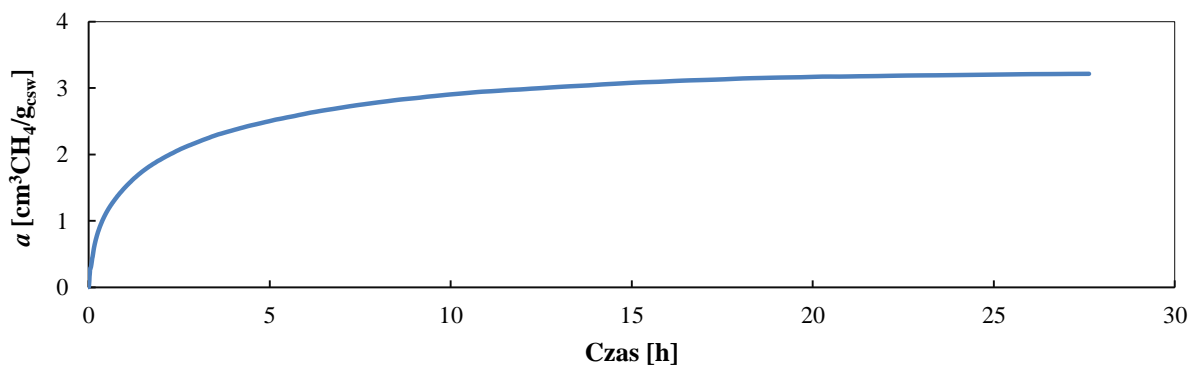
Rys. 6.50. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (ČR - Věřňovice Cz. 4032)



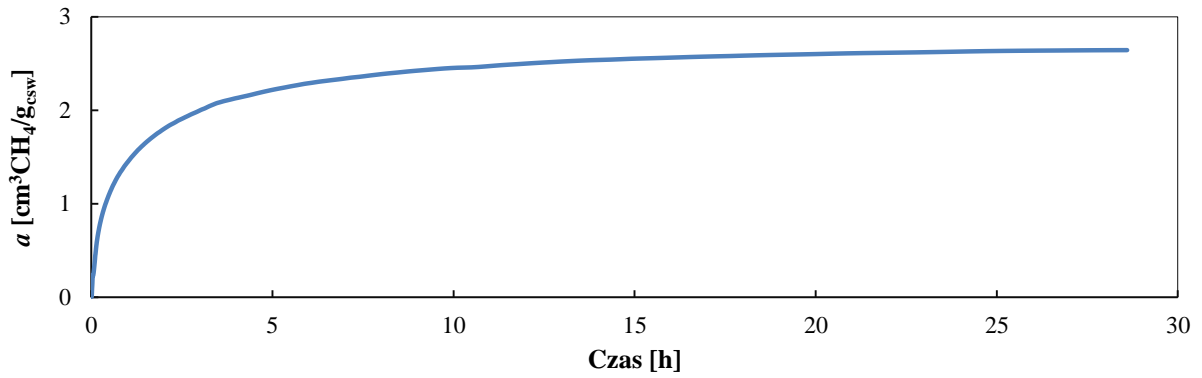
Rys. 6.51. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (ČR - Věřňovice Cz. 4006)



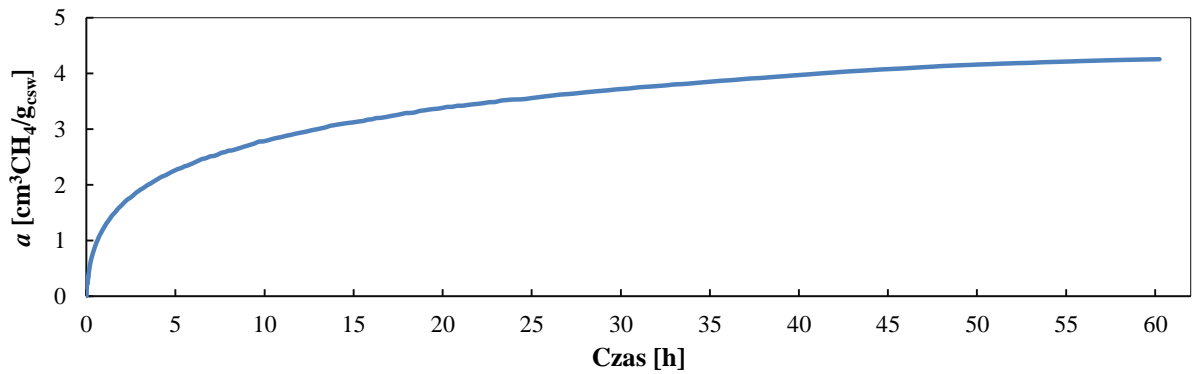
Rys. 6.52. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (Zofiówka D-23)



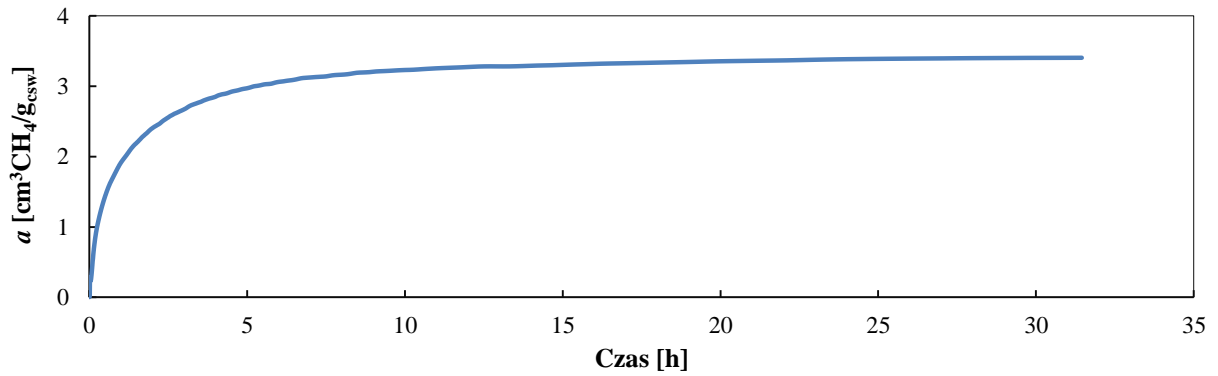
Rys. 6.53. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (Borynia D-5)



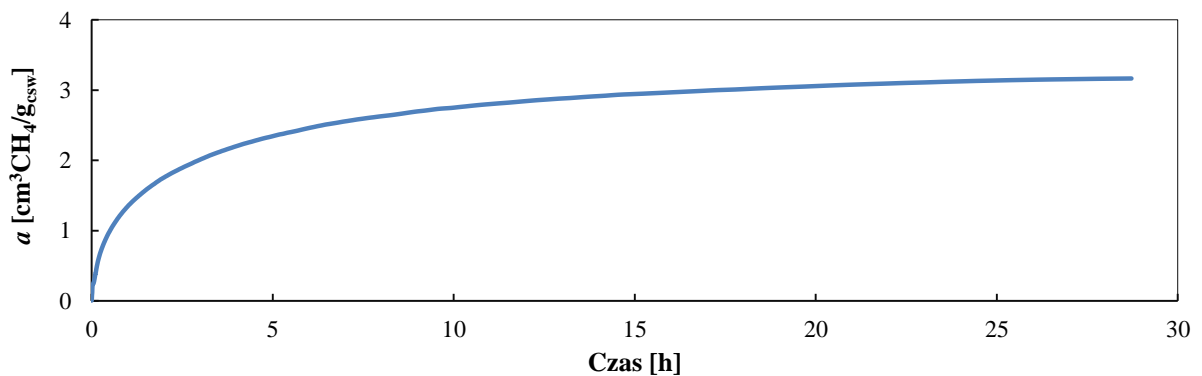
Rys. 6.54. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (Pniówek D-7)



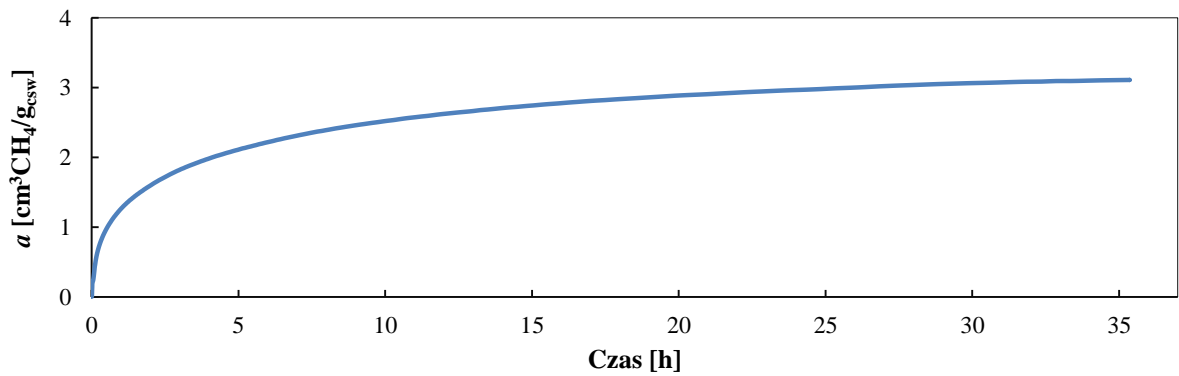
Rys. 6.55. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (Zofiówka D-22)



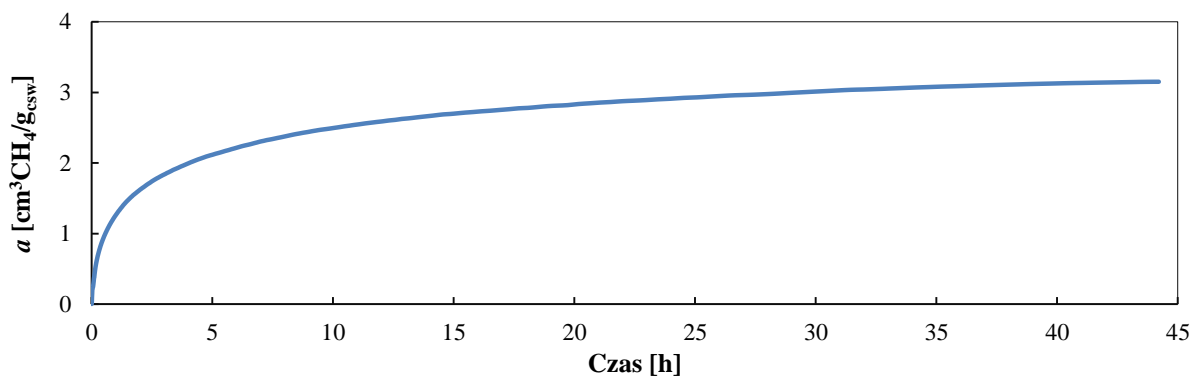
Rys. 6.56. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (Pniówek D-8)



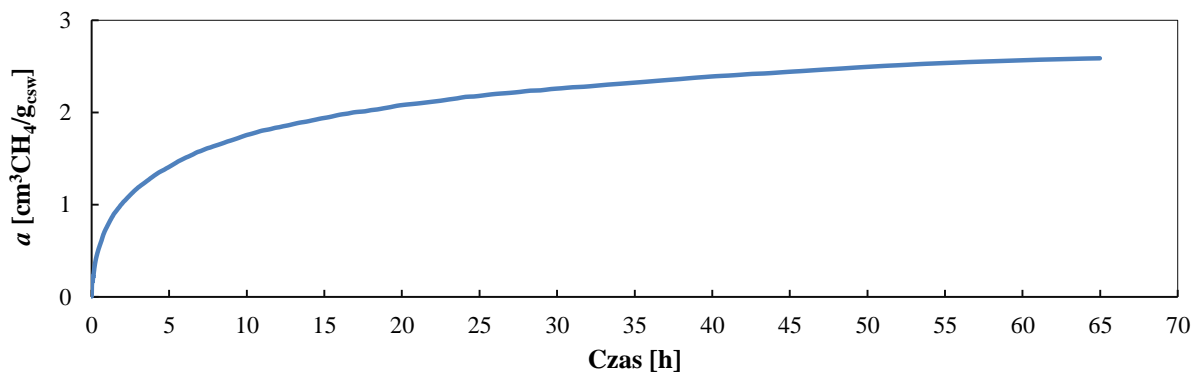
Rys. 6.57. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (Borynia D-6)



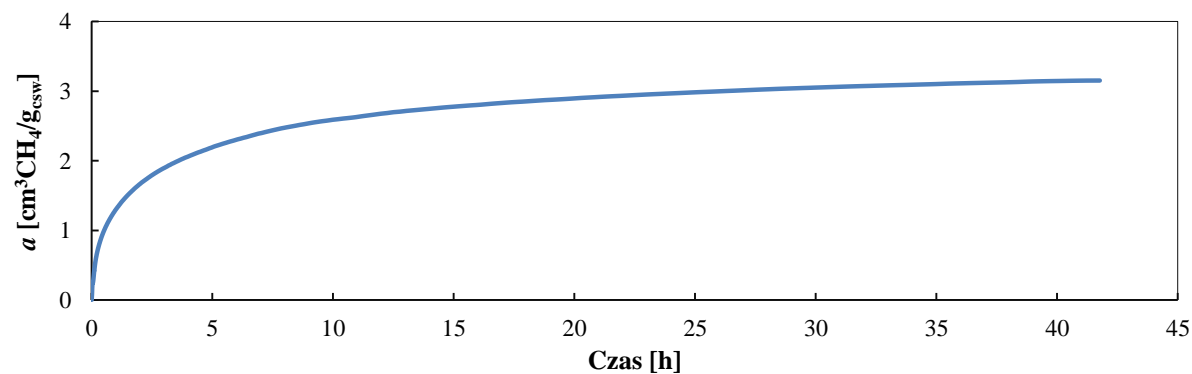
Rys. 6.58. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (Szczygłowice D-21)



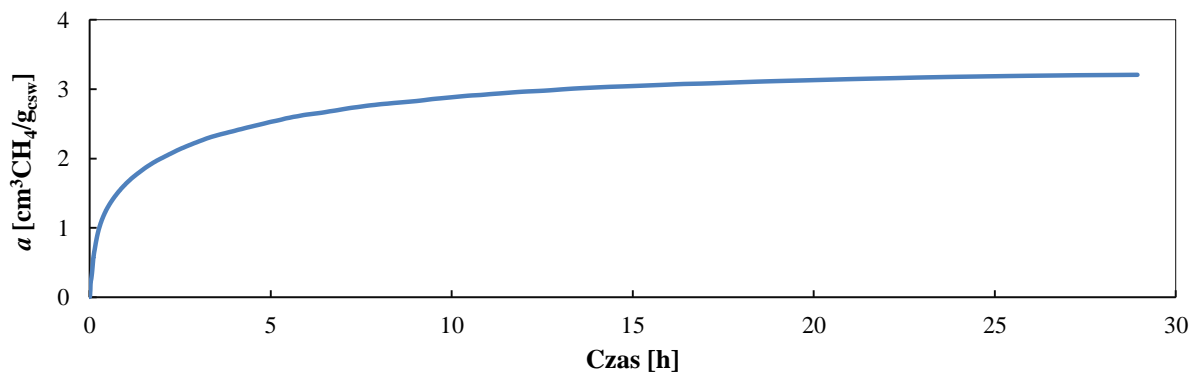
Rys. 6.59. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (Knurów D-9)



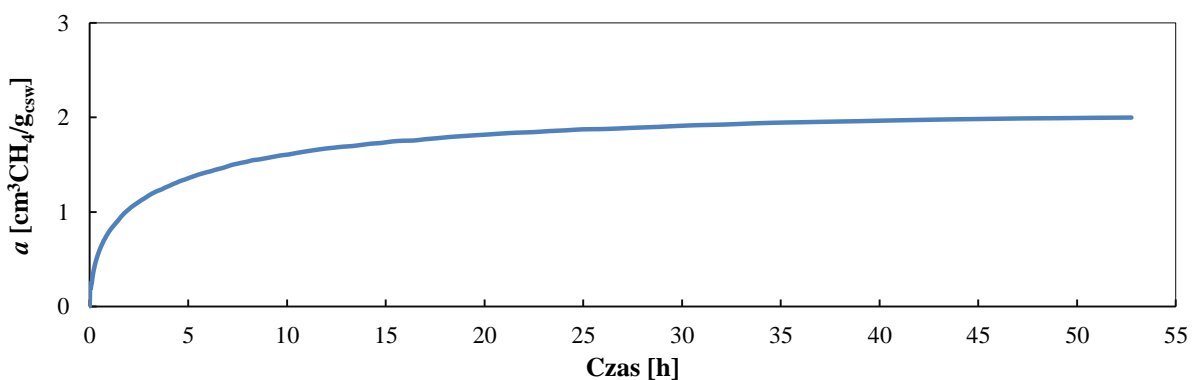
Rys. 6.60. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (Rydułtowy D-18)



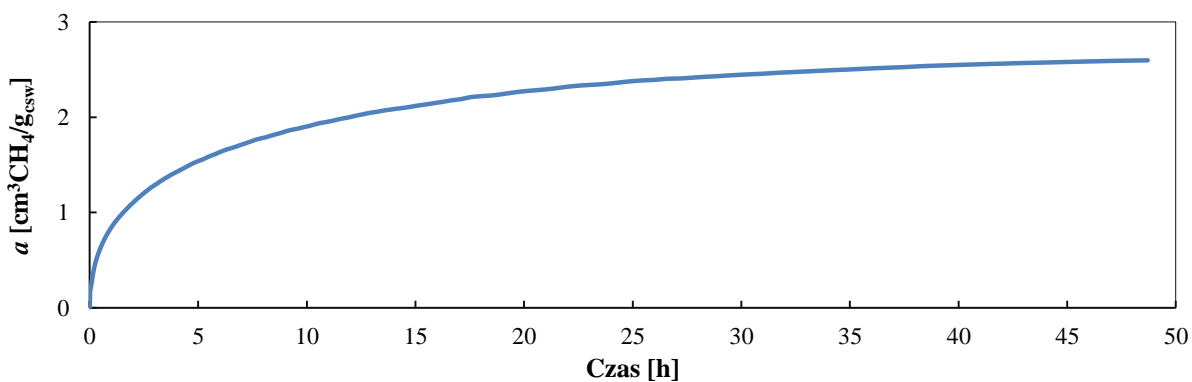
Rys. 6.61. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (Sośnica D-32)



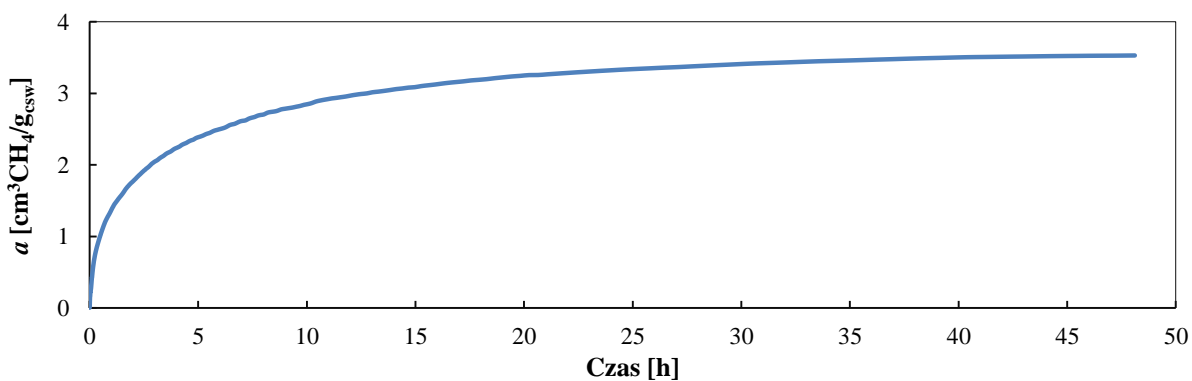
Rys. 6.62. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (Murcki-Staszic D-17)



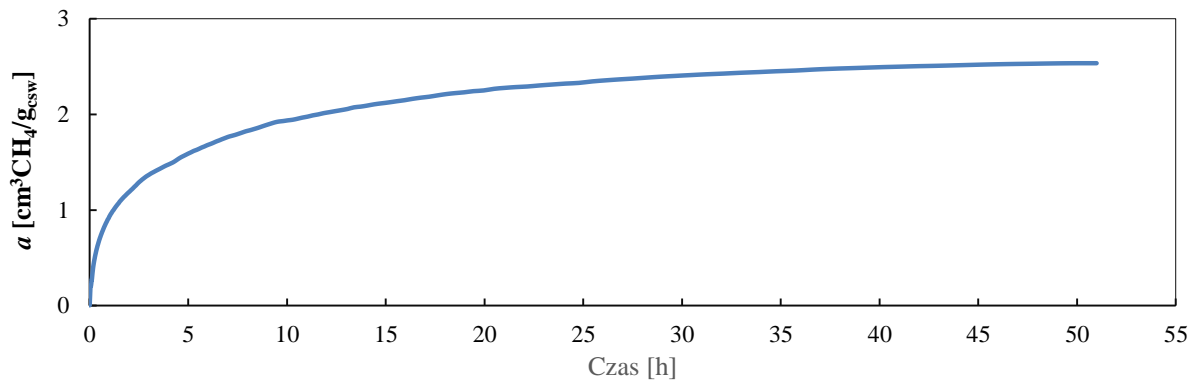
Rys. 6.63. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (Ruch górniczy „ČSA” Cz. 97)



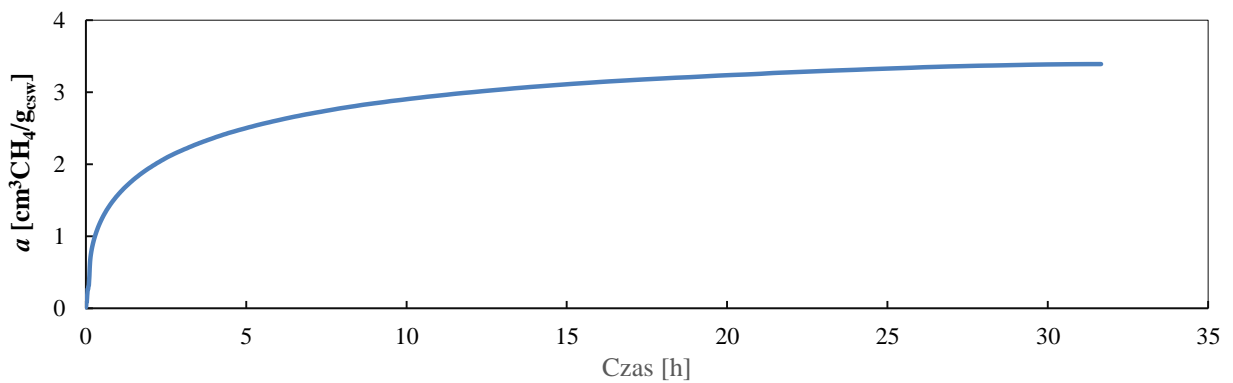
Rys. 6.64. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (Bolesław Śmiały D-28)



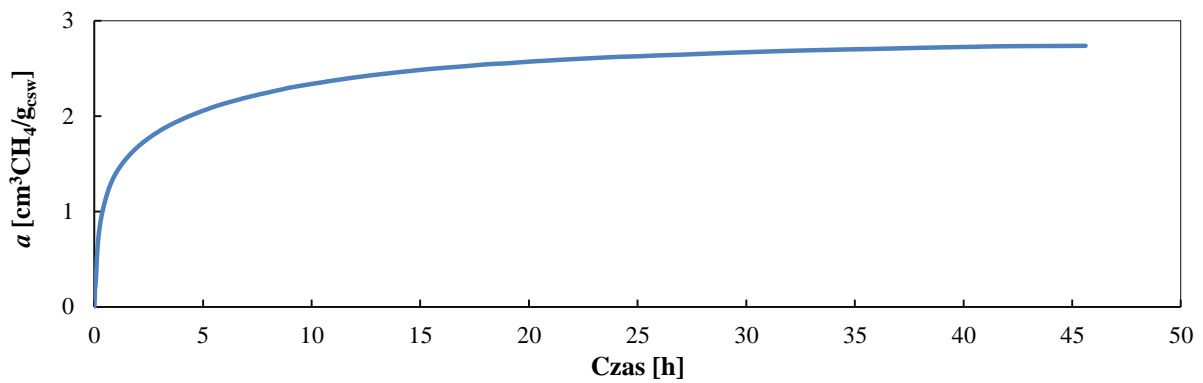
Rys. 6.65. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (Jankowice D-11)



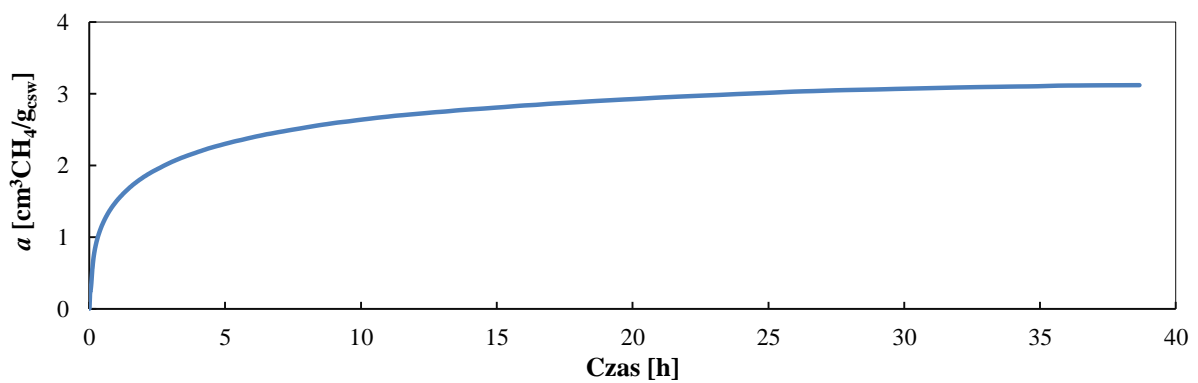
Rys. 6.66. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (Krupiński D-4)



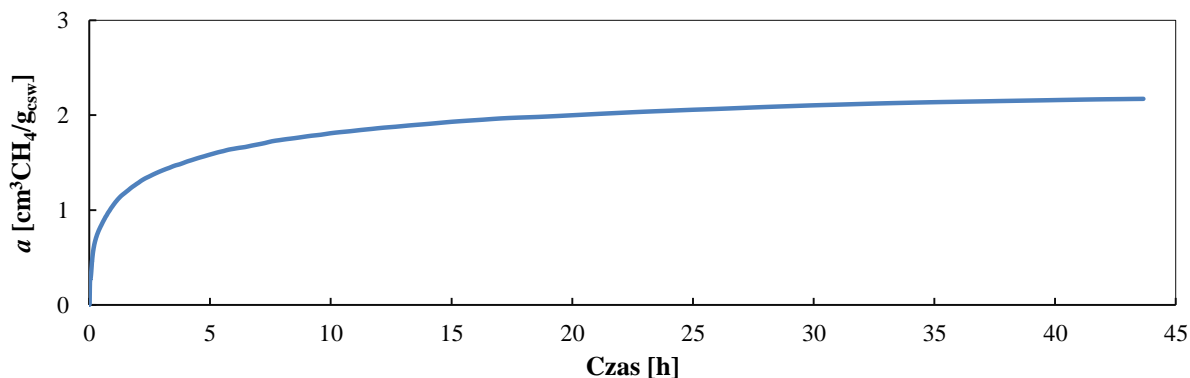
Rys. 6.67. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (Chwałowice D-13)



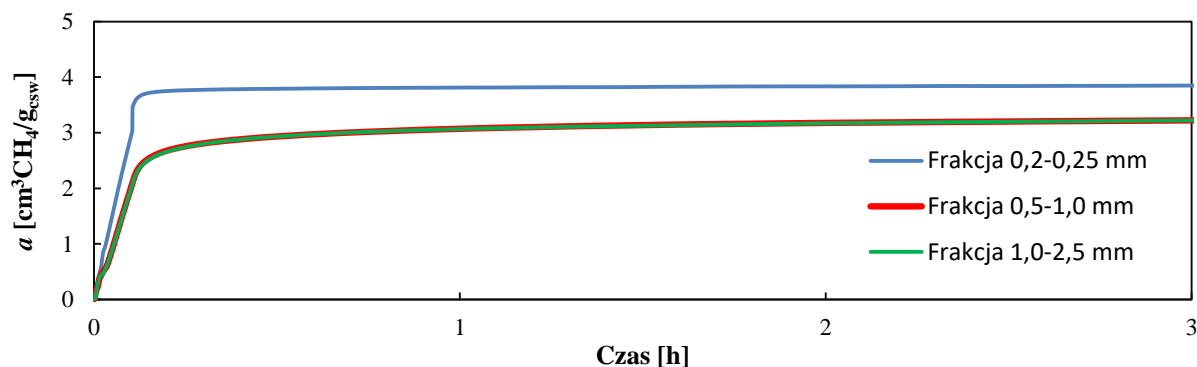
Rys. 6.68. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (Mysłowice-Wesoła D-37)



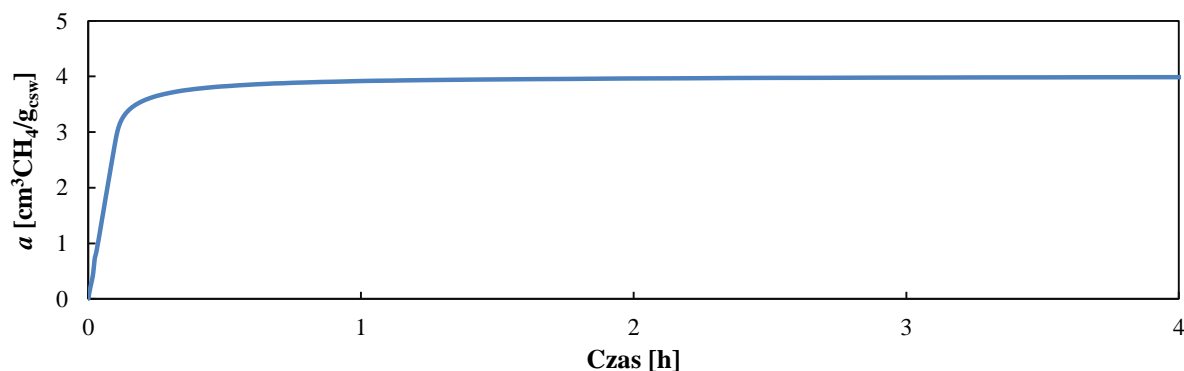
Rys. 6.69. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (Piast D-34)



Rys. 6.70. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (Bolesław Śmiały D-29)



Rys. 6.71. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (Sobieski D-24)



Rys. 6.72. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (Sobieski D-25)

W związku ze specyficznym przebiegiem kinetyki sorpcji dla prób D-24 i D-25, ich obrazy przedstawiono w formie wykresów, dla których oś czasu x określona została dla 3 i 4 godzin. Dodatkowo dla próbki D-24 przeprowadzono weryfikacyjne badanie kinetyki sorpcji dla próbek węgla o frakcji 0,5-1,0 mm oraz 1,0-2,5 mm. Charakterystyczny przebieg krzywej dla próbki D-24 wynika z jej niezwykle wysokiej kinetyki. Nie została ona właściwie zarejestrowana w pierwszych minutach pomiaru, ze względu na możliwości aparatury grawimetrycznej. Wynika to z ograniczenia szybkości wzrostu ciśnienia w czasie, to znaczy kinetyka procesu sorpcji dla próbki D-24 jest szybsza niż wzrastające ciśnienie w komorze pomiarowej. Po przeanalizowaniu uzyskanych wyników badania dla wyższych klas ziarnowych oraz przeprowadzeniu dopasowania dla modelu uniporowego i bidispersyjnego stwierdzono, że nie ma to żadnego wpływu na uzyskane w ramach pracy wyniki oraz

sformułowane wnioski, a procedura identyfikacji przeprowadzona została w sposób prawidłowy. W związku z powyższym dalsze rozważania dla próbek D-24 oraz D-25 kontynuowano dla klasy ziarnowej tożsamej z pozostałymi próbkami, tj. 0,2-0,25 mm.

7. Ocena jakości opisów modelowych

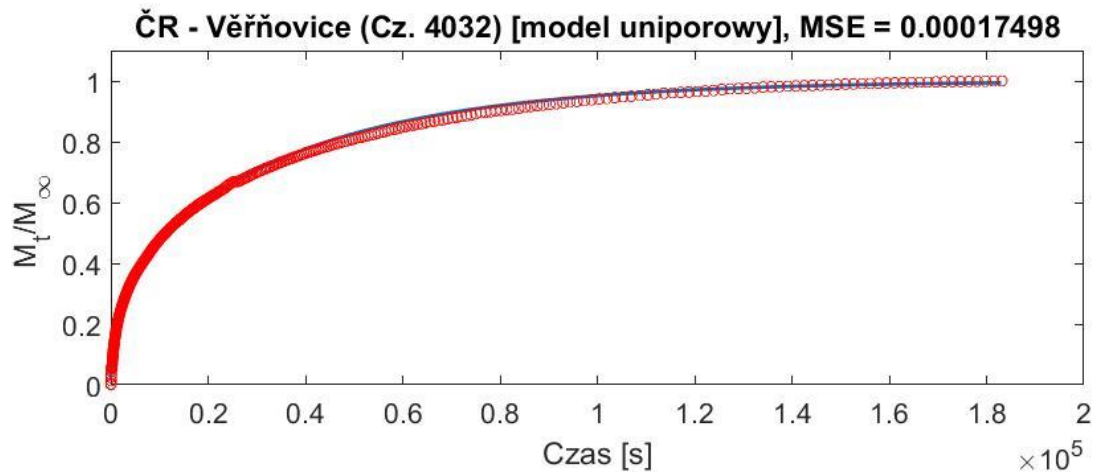
W ramach niniejszej pracy przeprowadzono badania sorpcyjne próbek węgla kamiennego, które charakteryzują się zmiennym stopniem uwęglenia i różnym składem macerałowym. W wyniku powyższych badań określono kinetykę sorpcji metanu dla wybranych prób węgla oraz wyznaczono eksperymentalne krzywe opisujące przebiegi sorpcji, co przedstawione zostało w rozdziale 6.2. Dla każdego z wyznaczonych przebiegów podjęto próbę dopasowania matematycznego rozwinięcia modelu uniporowego i bidispersyjnego na podstawie opracowanej procedury identyfikacji. Dla obydwu modeli wyznaczano krzywe sorpcji w zależności $\frac{M_t}{M_\infty}(t)$, które opisano na podstawie równań (9) i (19).

Dla obydwu analizowanych modeli poszukiwany był nieznan zestaw parametrów odpowiednio: $\frac{D_e}{R_z^2}$ – dla modelu uniporowego, oraz $\frac{D'_a}{R_a^2}, \frac{D'_i}{R_i^2}, \alpha$ i $\frac{\beta}{3\alpha}$ – dla modelu bidispersyjnego, sterujących przebiegiem procesów sorpcji i dyfuzji. Parametry te identyfikowano przez dopasowanie krzywych modelowych z danymi uzyskanymi w wyniku badań laboratoryjnych. Dopasowanie wykonano poprzez minimalizację błędu średniokwadratowego (MSE) modeli względem wyników eksperymentalnych. Szczegóły zastosowanej procedury identyfikacji przedstawiono w rozdziale 4.4. W rozdziałach 7.1 oraz 7.2 przedstawiono wykresy przedstawiające dopasowanie modeli z danymi eksperymentalnymi. Przebiegi modelowe oznaczono niebieską linią ciągłą —, natomiast zmierzone dane eksperymentalne za pomocą czerwonych punktów ○, które odpowiadają kolejnym pomiarom. Wielkość błędu średniokwadratowego pozwala na ocenę zasadności stosowania wybranego modelu, gdzie wartość bliższa zeru odpowiada lepszemu dopasowaniu względem danych eksperymentalnych.

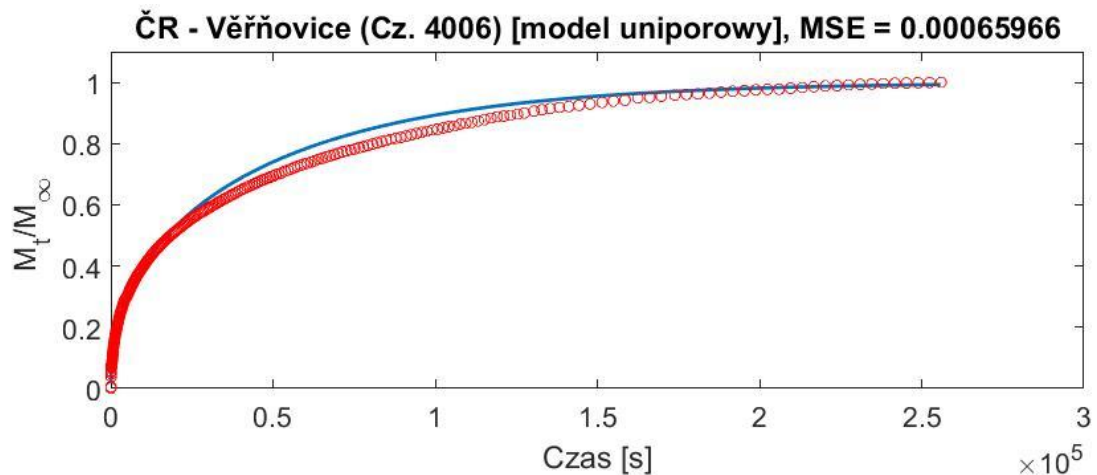
7.1. Dopasowanie modelu uniporowego do rzeczywistych przebiegów sorpcji

Stosując modelowanie matematyczne oraz opracowaną procedurę identyfikacji podjęto próbę dopasowania przebiegów modelowych do danych eksperymentalnych dla każdej z analizowanych próbek węgla kamiennego. Dla modelu uniporowego poszukiwano parametru $\frac{D_e}{R_z^2}$, określonego jako dyfuzyjność, który steruje procesem sorpcji i dyfuzji w analizowanym modelu. Jest on miarą szybkości zachodzenia procesów sorpcji

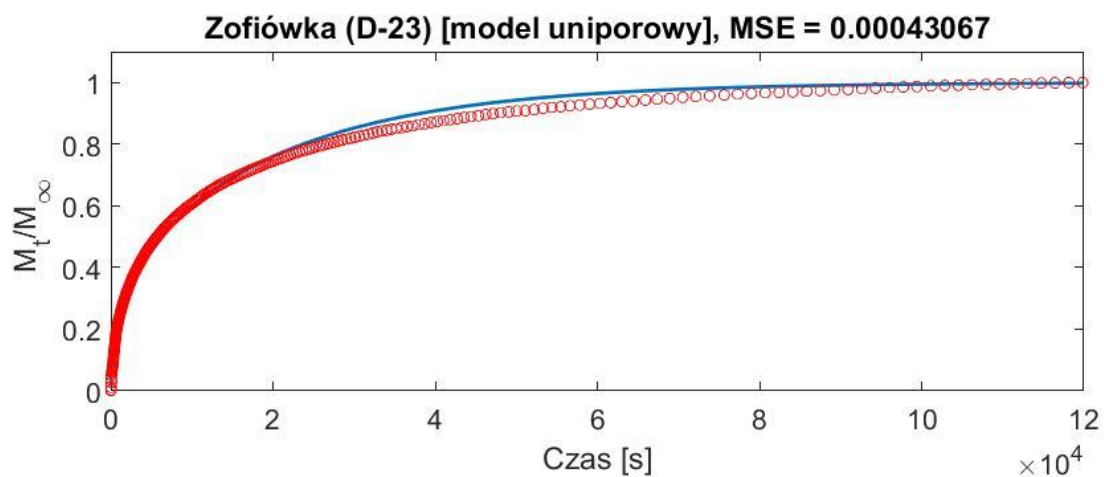
w danej strukturze węgla. Ze względu na charakter i założenia modelu uniporowego, nie rozgranicza on dyfuzyjności poszczególnych rodzajów porów, a struktura węgla traktowana jest jako homogeniczna, to znaczy, że składa się wyłącznie z jednego rodzaju porów – mikroporów. Wyniki przeprowadzonych prób dopasowania modelu uniporowego do rzeczywistych przebiegów sorpcji przedstawiono w postaci rysunków 7.1 – 7.23.



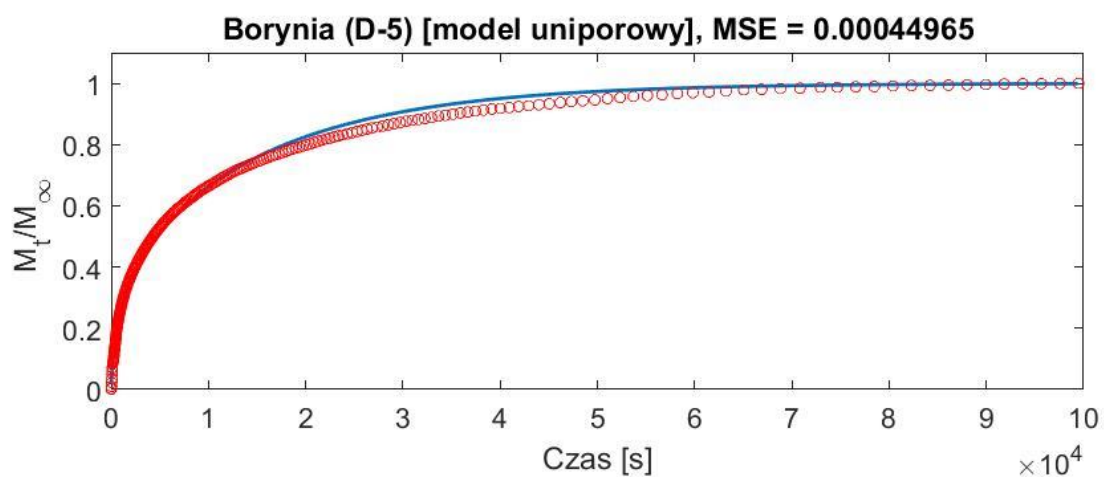
Rys. 7.1. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (ČR - Věřňovice Cz. 4032)



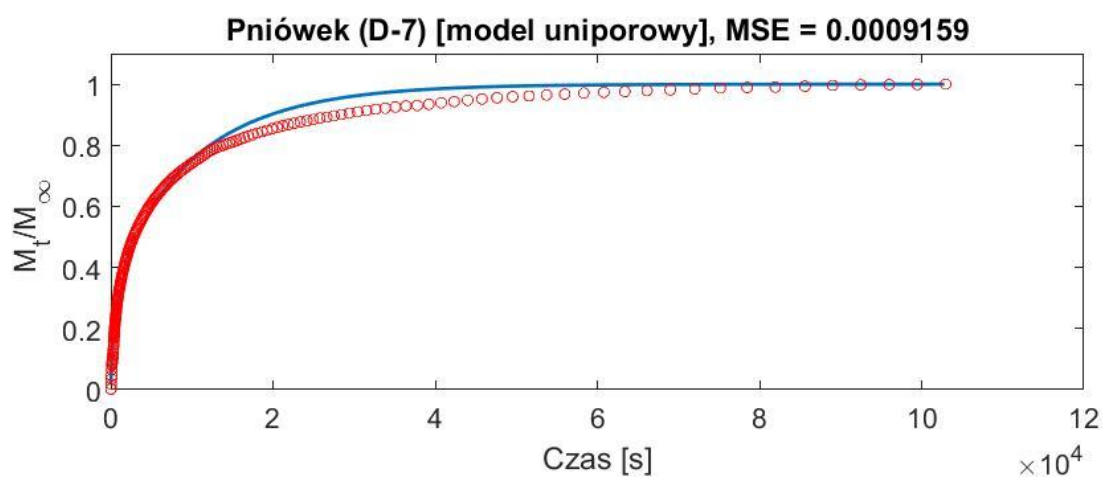
Rys. 7.2. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (ČR - Věřňovice Cz. 4006)



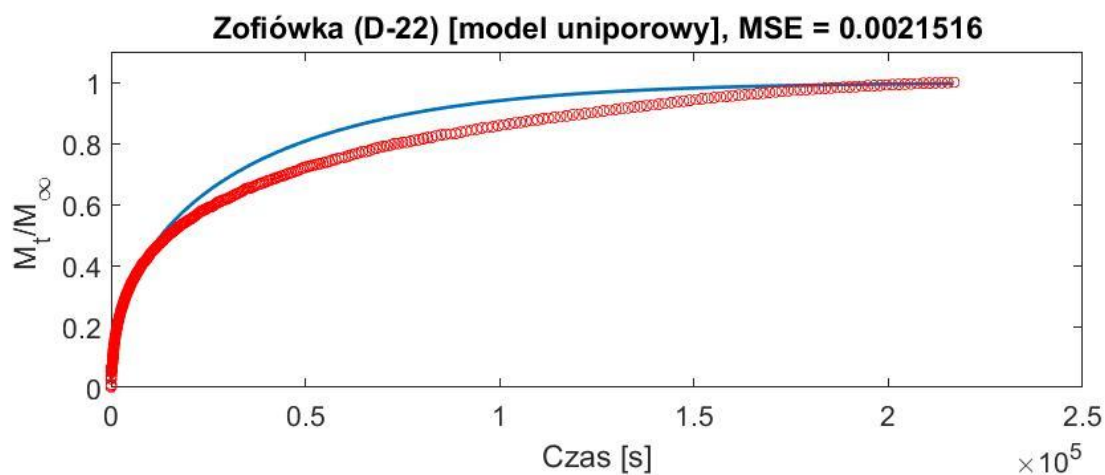
Rys. 7.3. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Zofiówka D-23)



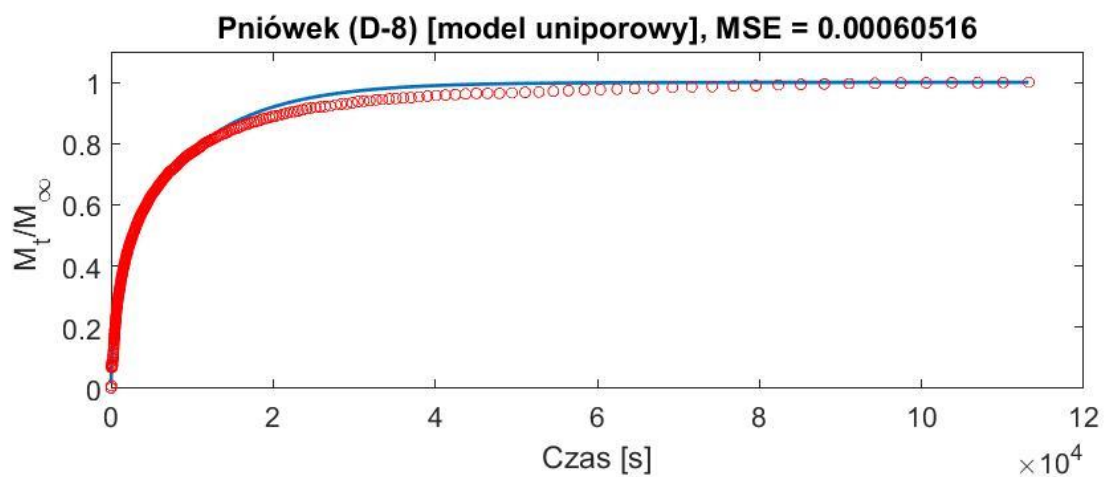
Rys. 7.4. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Borynia D-5)



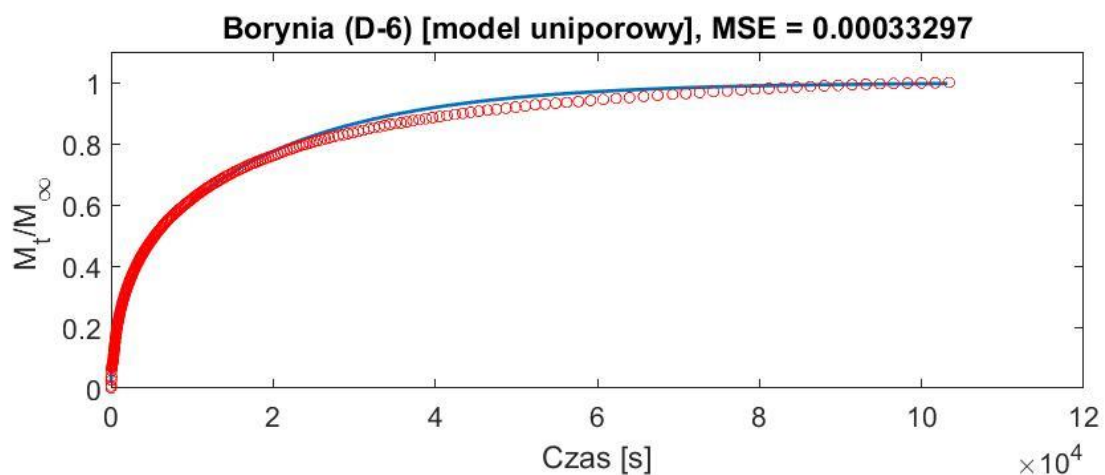
Rys. 7.5. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Pniówek D-7)



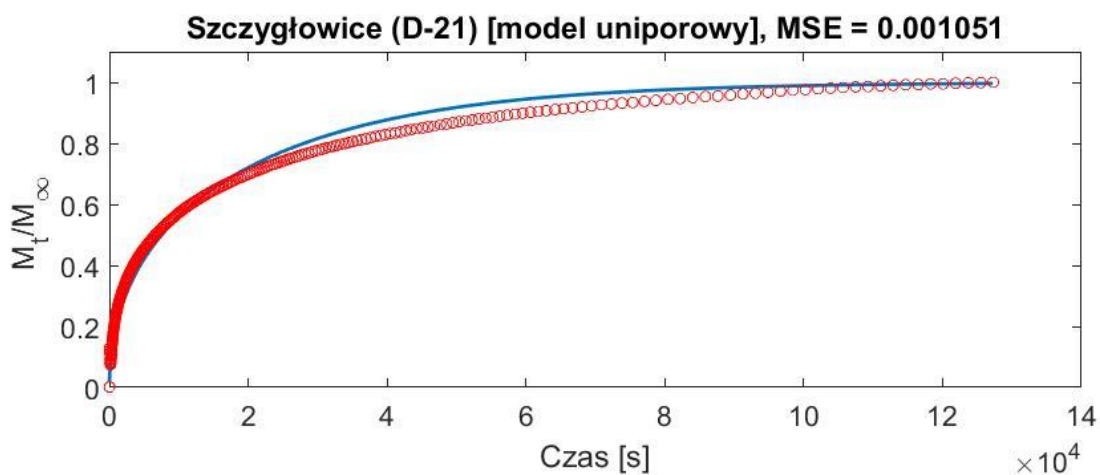
Rys. 7.6. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Zofiówka D-22)



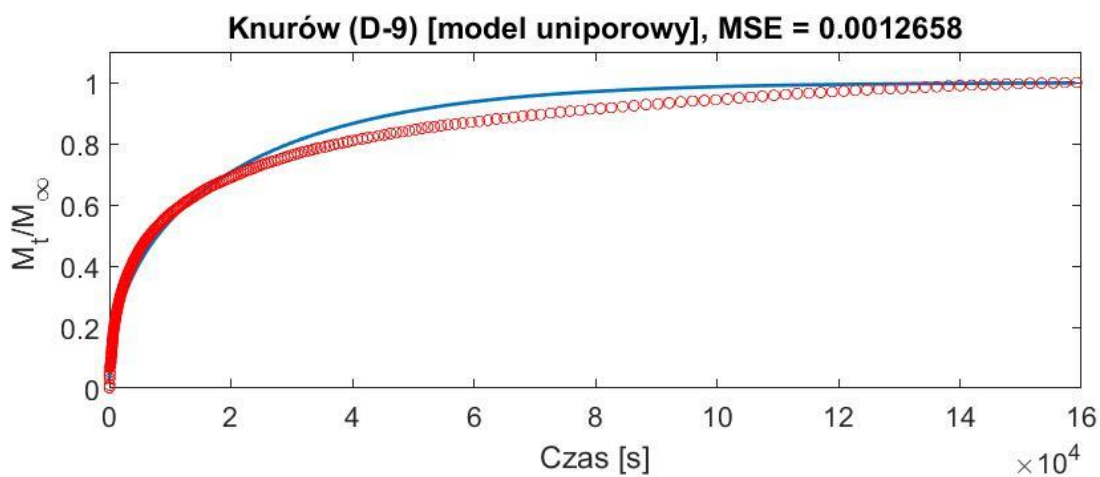
Rys. 7.7. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Pniówek D-8)



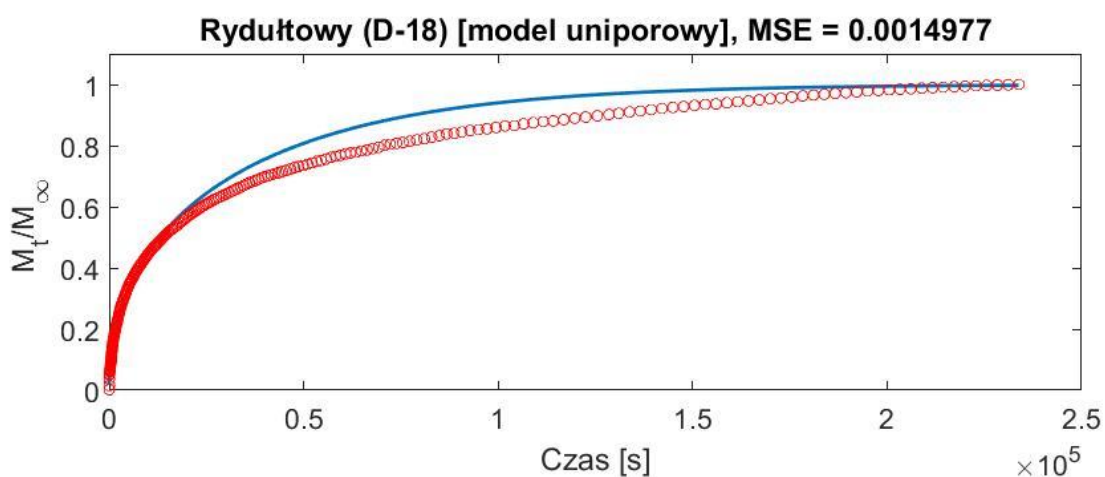
Rys. 7.8. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Borynia D-6)



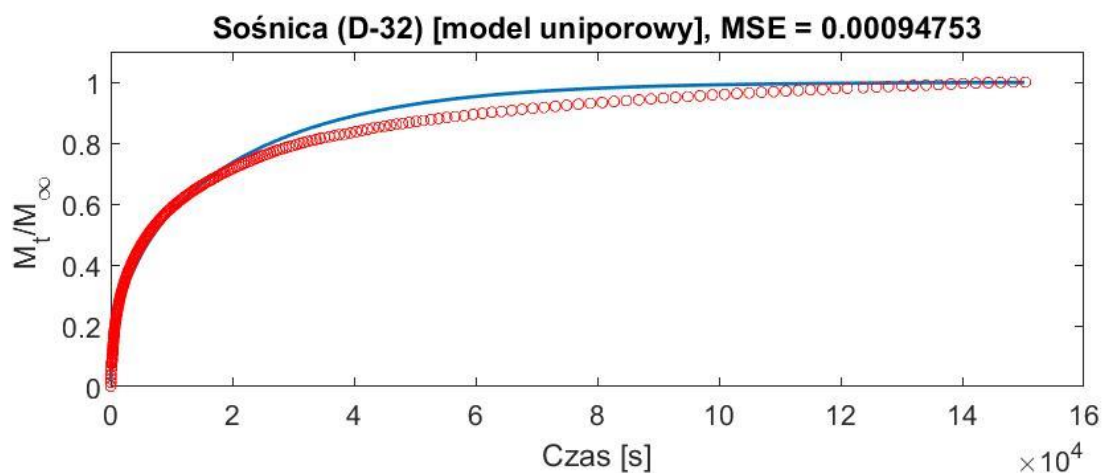
Rys. 7.9. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Szczygłowice D-21)



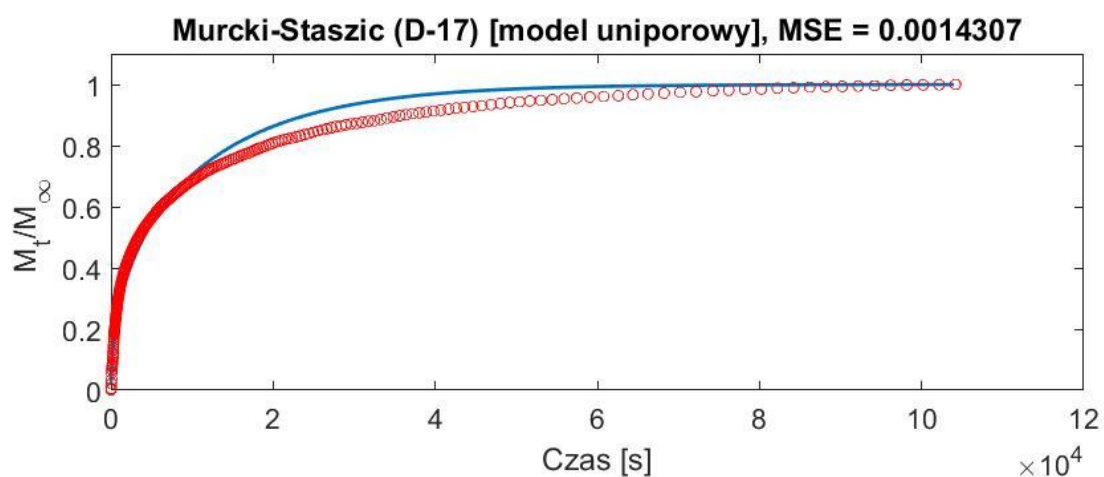
Rys. 7.10. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Knurów D-9)



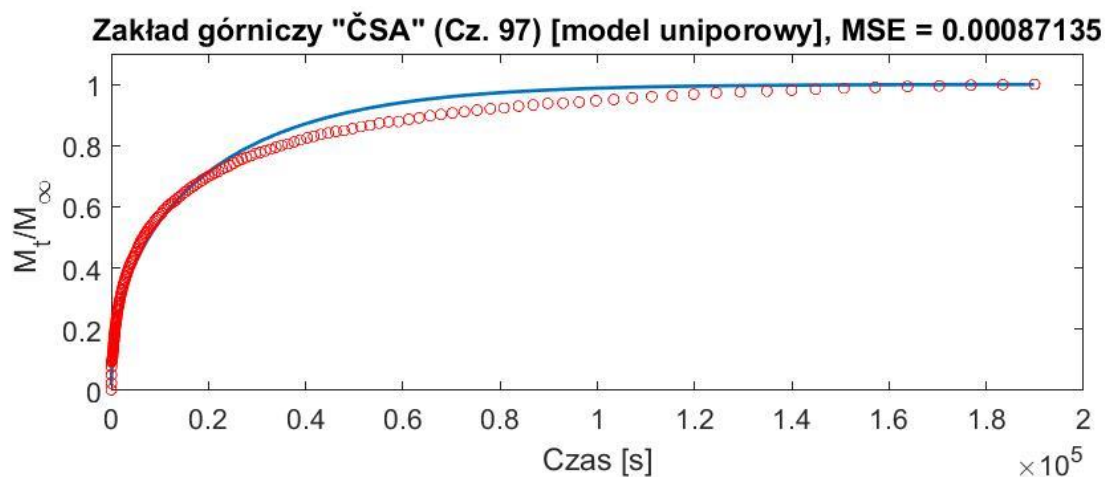
Rys. 7.11. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Rydułtowy D-18)



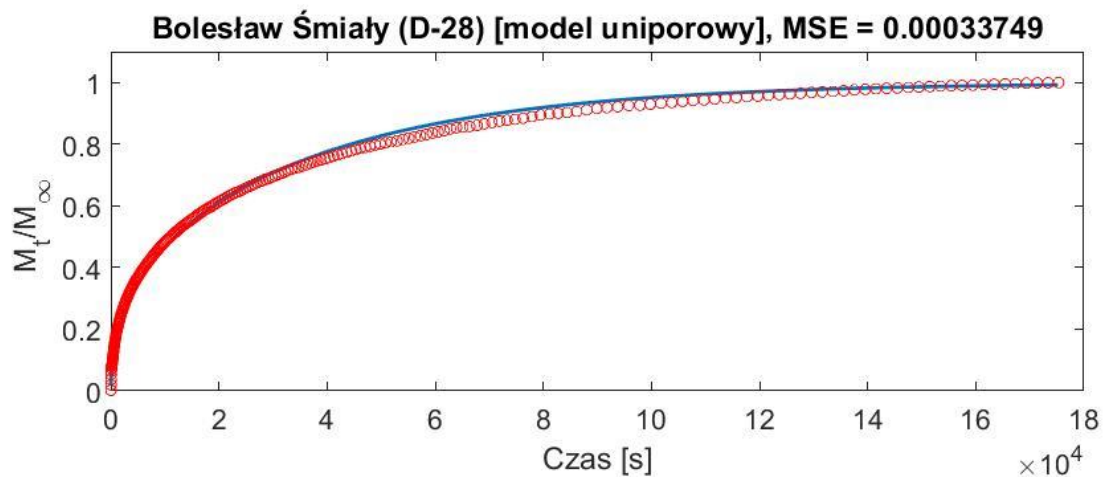
Rys. 7.12. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Sośnica D-32)



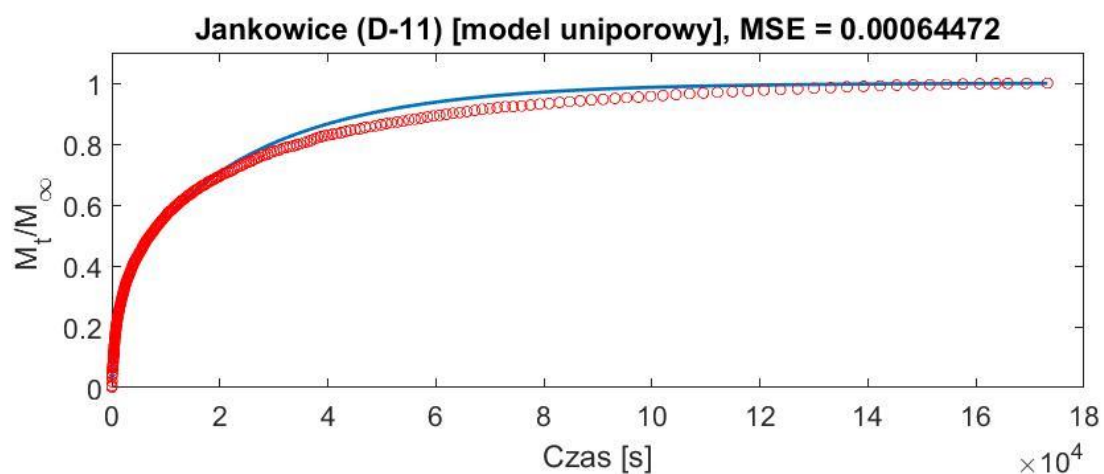
Rys. 7.13. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Murcki-Staszic D-17)



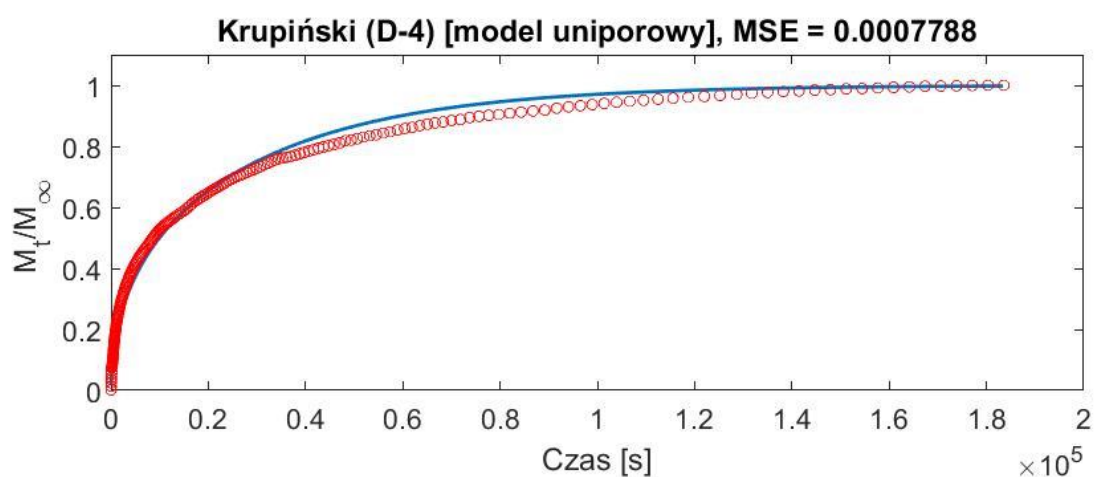
Rys. 7.14. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Zakład górniczy „ČSA” Cz. 97)



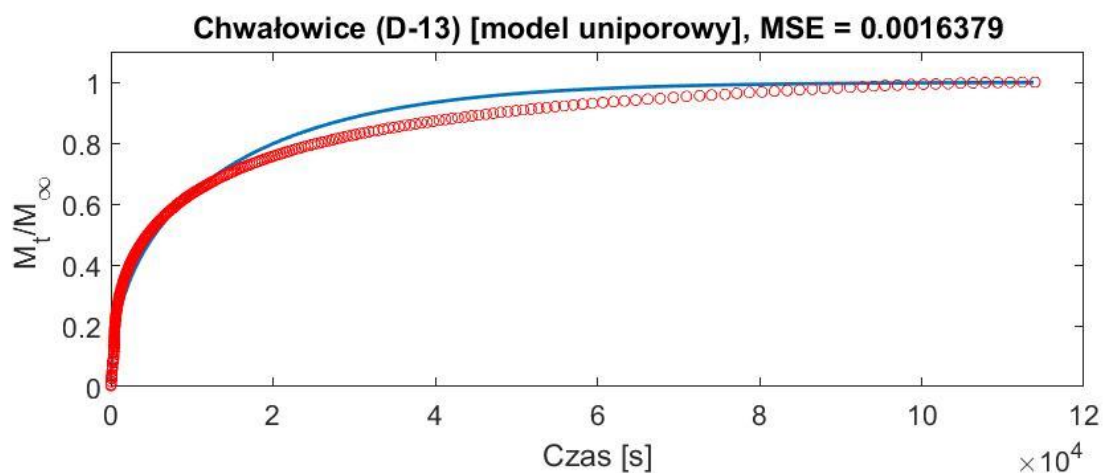
Rys. 7.15. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Bolesław Śmiały D-28)



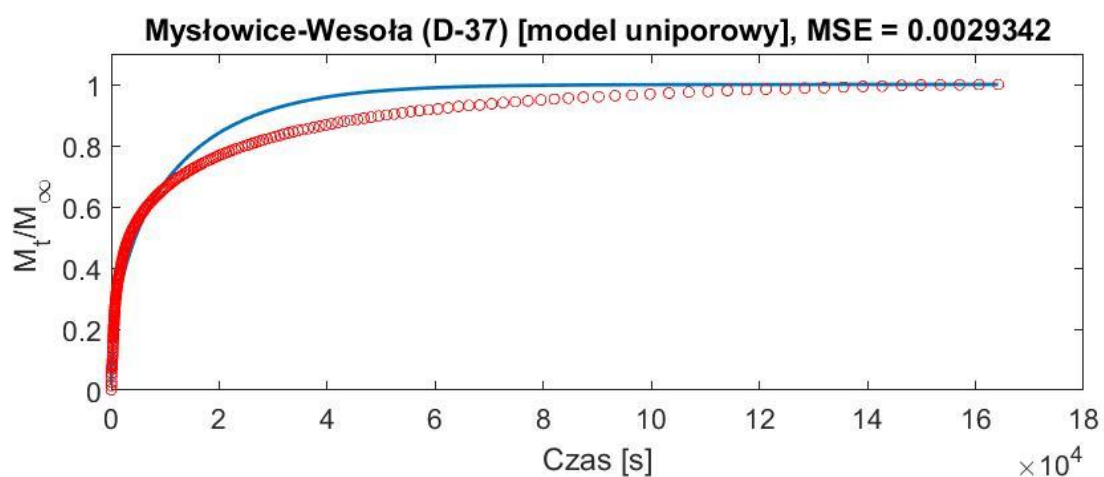
Rys. 7.16. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Jankowice D- 11)



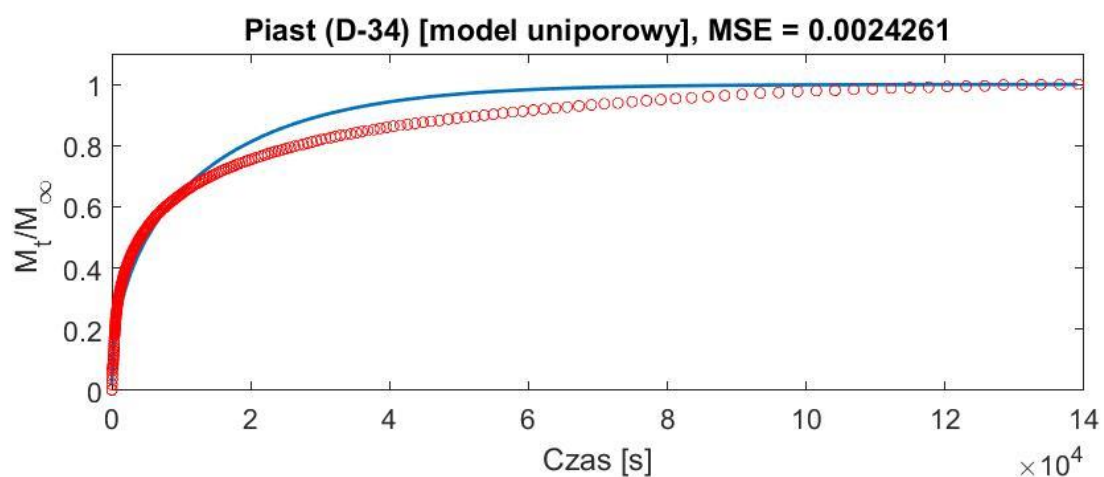
Rys. 7.17. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Krupiński D-4)



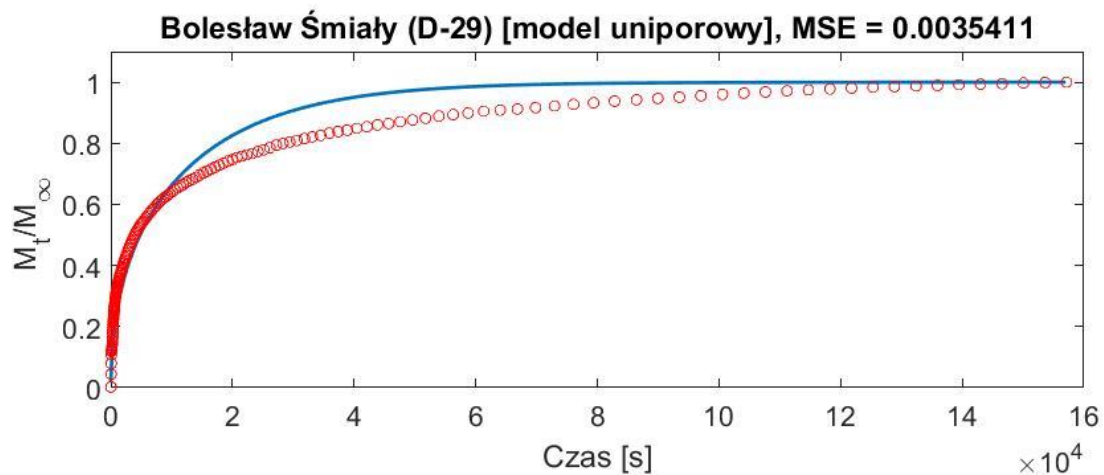
Rys. 7.18. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Chwałowice D-13)



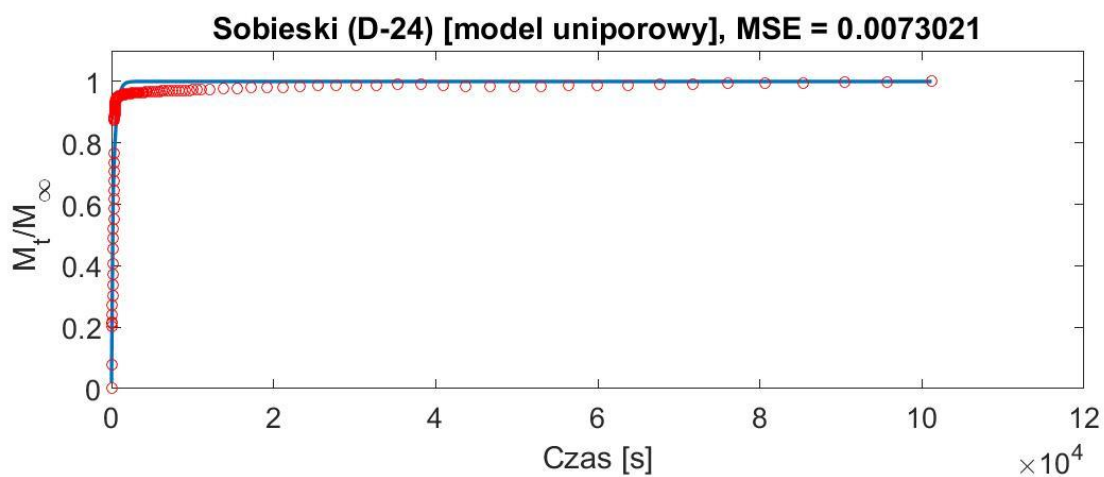
Rys. 7.19. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Mysłowice-Wesoła D-37)



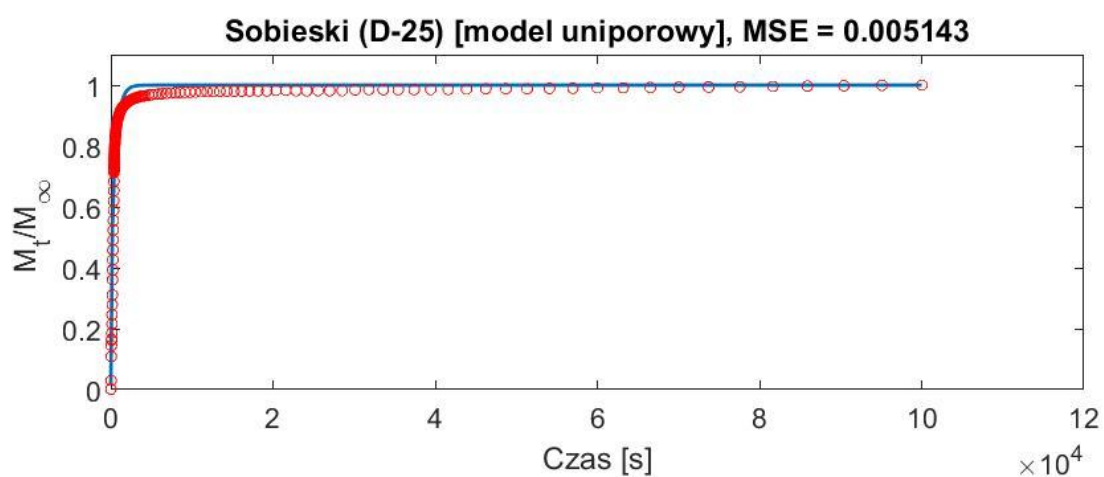
Rys. 7.20. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Piast D-34)



Rys. 7.21. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Bolesław Śmiały D-29)



Rys. 7.22. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Sobieski D-24)



Rys. 7.23. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Sobieski D-25)

Na podstawie analizy uzyskanych wyników dopasowania oraz wartości błędu średniokwadratowego (MSE), który przedstawiono na powyższych wykresach oraz w tabeli 7.1, stwierdzono, że względnie dobre dopasowanie przebiegu modelowego dla modelu uniporowego z danymi eksperymentalnymi występuje dla prób Cz. 4032, Cz. 4006, D-23, D-5, D-8, D-6, Cz. 97, D-28, D-11, D-4. Uzyskane wartości MSE wynosiły kolejno 0,00017; 0,00066; 0,00043; 0,00045; 0,00061; 0,00033; 0,00087; 0,00034; 0,00064; 0,00078. W przypadku prób D-7, D-22, D-21, D-9, D-18, D-32, D-17, D-13, D-37, D-34, D-29, D-24, D-25, dopasowanie nie jest zadowalające, a wartości MSE wynosiły kolejno 0,00092; 0,00215; 0,00105; 0,00127; 0,00150; 0,00095; 0,00143; 0,00164; 0,00293; 0,00243; 0,00354; 0,00730; 0,00514. W oparciu o uzyskane wyniki wnioskować można, że względnie dobre dopasowanie dla modelu uniporowego występuje w przypadku węgla wysokouwęglonych (Cz. 4032, Cz. 4006) oraz częściowo dla węgla średniouwęglonych (D-23, D-5, D-8, D-6). Niektóre z węgla zaklasyfikowanych jako niskouwęglone, również wykazywały względnie dobre dopasowanie (Cz. 97, D-28, D-11, D-4), większość z nich natomiast wykazywała niesatysfakcjonujące dopasowanie. Można zatem sformułować konkluzje, że stopień dopasowania uniporowego modelu z danymi eksperymentalnymi zależy jest od stopnia uwęglenia węgla kamiennego, nie jest to natomiast zależność liniowa, na co między innymi wpływ może mieć kolejny z analizowanych aspektów. Zaobserwowano bowiem związek stopnia dopasowania przebiegu modelowego z danymi eksperymentalnymi w zależności od składu macerałowego.

Po przeanalizowaniu uzyskanych wyników dopasowania oraz składu macerałowego zaobserwowano pewną zależność. Zadowalające rezultaty uzyskano dla węgla z dużą zawartością wityrynitru. Dla dobrego dopasowania dla prób Cz. 4032, Cz. 4006, D-23, D-5, D-8, D-6, Cz. 97, D-28, D-11, D-4, odnotowano następujące wskazania zawartości wityrynitru: 88,18; 91,29; 73,82; 56,08; 75,52; 87,65; 85,08; 79,08; 86,18; 93,07%. Wyjątek stanowi próbka D-5, która zawierała 56,08% wityrynitru. W tym przypadku czynnikiem warunkującym dobre dopasowanie przebiegu modelowego z danymi eksperymentalnymi był stopień uwęglenia oraz wysoka zawartość refleksyjności R_0 wynosząca 1,197%. Dla pozostałych prób D-7, D-22, D-21, D-9, D-18, D-32, D-17, D-13, D-37, D-34, D-29, D-24, D-25, dopasowanie modelu uniporowego okazało się niezadowalające. Uzyskane zawartości wityrynitru kształtowały się następująco: 80,20; 81,55; 69,71; 72,78; 75,73; 62,56; 67,25; 67,49; 64,99; 58,32; 76,58; 47,56; 58,69%.

Wyjątek od powyżej postawionej tezy stanowiły próbki D-7 oraz D-22, w których pomimo względnie wysokiej zawartości wityrynitru wynoszącej 80,20 oraz 81,55%

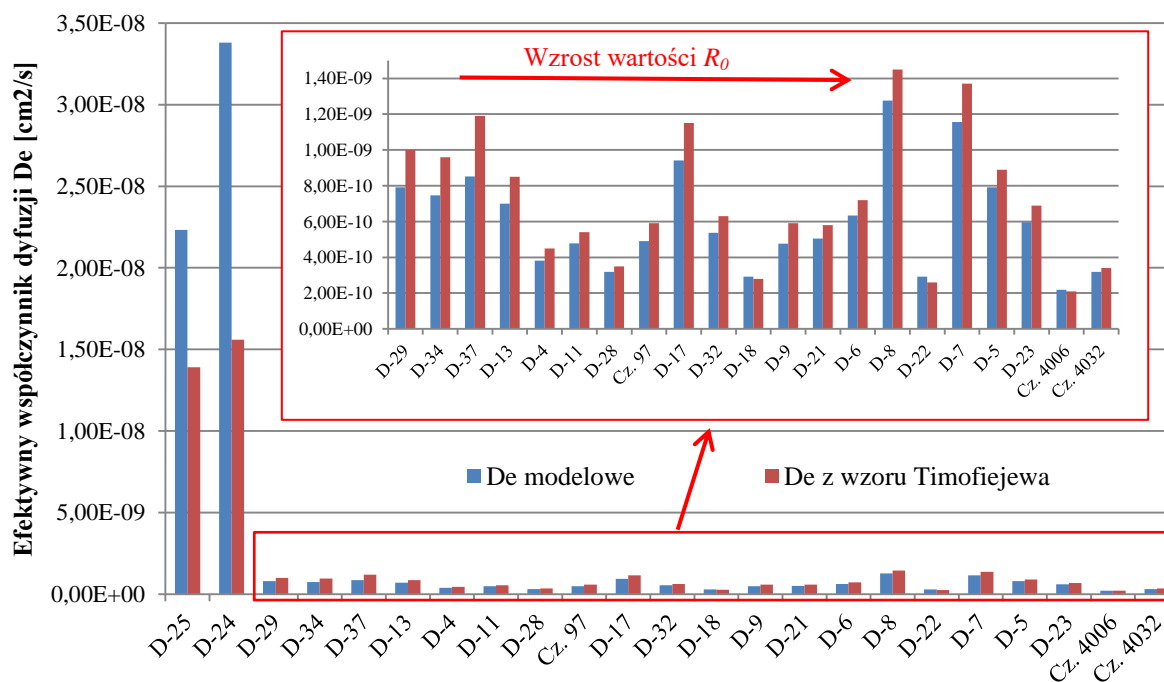
brak zadowalającego dopasowania. W przypadku próbki D-22 wynikać to może z występowania spękań, które widoczne są na obrazie mikroskopowym (rysunek 6.14), które powodują zaburzenie struktury oraz jej niejednorodność, co sprzeczne jest z założeniami modelu uniporowego. Ponadto w próbce widoczny jest inertynit w ilości 15,87%. W próbce D-7 w obrazie mikroskopowym widoczne są makrospory (rysunek 6.12), a jednocześnie próbka ta zawiera dużą zawartość minerałów, aż 21,7% oraz inetrynit 18,60%, co wpływać może na jej strukturę oraz zdolności sorpcyjne.

W celu ułatwienia porównania parametrów sterujących przebiegiem procesów sorpcji i dyfuzji dla obydwu modeli, uzyskane wyniki: $\frac{D_e}{R_z^2}$ – dla modelu uniporowego, oraz $\frac{D'_a}{R_a^2}, \frac{D'_i}{R_i^2}, \alpha$ i $\frac{\beta}{3\alpha}$ – dla modelu bidispersyjnego, zestawiono w formie zbiorczej tabeli 7.1. Analiza zależności dyfuzyjności $\frac{D_e}{R_z^2}$ pokazuje, że dla węgla o wysokim stopniu uwęglenia jej wartości są niższe i mieszczą się w granicach od 1.758e-06 do 2.559e-06 (s⁻¹). W przypadku węgla średniouwęglonych te wartości rosną i mieściły się w przedziale od 2.345e-06 do 1.025e-05 (s⁻¹), wysokie wartości odnotowano również dla węgla niskouwęglonych, od 2.345e-06 do 2.715e-04 (s⁻¹). Na podstawie powyższych wyników, można zatem stwierdzić, że zależność $\frac{D_e}{R_z^2}$ określająca szybkość zachodzenia procesów sorpcji w węglu kamiennym (jej kinetykę) zależna jest od stopnia uwęglenia i składu macerałowego. Wzrost stopnia uwęglenia wpływa na obniżenie zależności $\frac{D_e}{R_z^2}$, co przekłada się na niższą kinetykę sorpcji metanu na węglu kamiennym. Nie jest to jednak zależność liniowa, na co wpływ ma zróżnicowany skład macerałowy węgla. Nieco odmienne wyniki, jak w przypadku prób D-8 i D-7, mogą być spowodowane ich zmianami strukturalnymi.

Na podstawie analizy literatury oraz przeprowadzonych badań stwierdzono, że petrografia węgla ma znaczący wpływ na przebieg procesów sorpcji w jego strukturze. Wcześniej prowadzone badania wykazały, że na szybkość adsorpcji gazu dla prób węgla istotny wpływ może mieć rozkład wielkości porów. Próbka jednorodna pod względem rozkładu wielkości porów może być dobrze dopasowana przez proste modele dyfuzji oparte na uniporowej strukturze porów (Clarkson i Bustin, 1999b; Yuan, 2014). Potwierdzono to w badaniach przedstawionych w pracy, co udowodnione zostało wskazaniem dobrego dopasowania uniporowego modelu do danych eksperymentalnych dla wysokouwęglonych prób. Cechowały się one składem macerałowym z widoczną przewagą wityrynit, który charakteryzuje się budową mikroporową. Tezę opisującą wpływ petrografii węgla na

właściwości sorpcyjne przedstawiła również Ceglarska-Stefańska (Ceglarska-Stefańska i in., 2007), opisująca efekt zależności rozkładu wielkości porów w poszczególnych macerałach. Przedstawiono, że wityrynit jest materiałem mikroporowatym, podczas gdy inertynit zawiera znaczny udział mezo- i makroporów, co również potwierdzono w niniejszej pracy. Badania nad wpływem składu macerałowego na przebieg procesów sorpcyjnych prowadził również Crosdale (Crosdale i in., 1998), który stwierdził, że węgle bogate w inertynit, zwłaszcza fuzynit i semifuzynit, wykazują wysokie tempo emisji gazów, podczas gdy węgle bogate w wityrynit wykazują wolniejsze tempo emisji. Niski poziom dopasowania matematycznego rozwinięcia modelu uniporowego z danymi eksperymentalnymi dla węgla o niskim stopniu uwęglenia świadczy o ich rozbudowanej strukturze porowej. Widoczne jest to dzięki analizie składu macerałowego tych prób. Jak stwierdzono w niniejszej pracy oraz literaturze przedstawionej powyżej, ważnym parametrem różnicującym węgiel pod kątem jego właściwości sorpcyjnych jest zawartość poszczególnych grup macerałów. Wityrynit jest macerałem mikroporowatym, o dużej pojemności sorpcyjnej, a procesy sorpcji zachodzą w nim dość wolno. Inertynit, szczególnie taki, który posiada duże i puste komórki, posiada dużą makroporowatość oraz znikomą mikroporowatość. W związku z powyższym dla węgla o zróżnicowanym składzie macerałowym oraz niskim stopniu uwęglenia niezbędne jest rozpatrywanie ich struktury jako bidispersyjnej, w której procesy dyfuzji i sorpcji gazów w mikro- i makroporach zachodzą równocześnie.

Po założeniu znanej wartości R_z dla modelu uniporowego oznaczającej promień zastępczy ziarna, możliwe jest wyznaczenie efektywnego współczynnika dyfuzji D_e . Jest to parametr określający prawdopodobne zmiany strukturalne węgla, mogące towarzyszyć strefom zaburzeń tektonicznych, które są niekorzystne pod kątem możliwości występowania zjawisk gazogeodynamicznych. Na podstawie opisanego równania (9) oraz przyjętej klasy ziarnowej w zakresie 0,2-0,25 mm, wyznaczono wartość R_z , która wynosiła 0,011157. Wartość D_e możliwa jest do wyznaczenia w dwojaki sposób. Pierwszy z nich to skorzystanie ze wzoru Timofiejewa (równanie 11), drugi to zastosowanie opracowanej procedury identyfikacji polegającej na przeprowadzeniu modelowania oraz dopasowania przebiegu modelowego do rzeczywistego przebiegu procesu sorpcji. Wyniki efektywnego współczynnika dyfuzji D_e uzyskane przez zastosowanie obydwu metod zestawiono w tabeli 7.1 oraz w formie wykresu na rysunku 7.24.



Rys. 7.24. Zestawienie efektywnego współczynnika dyfuzji D_e uzyskanego w wyniku przeprowadzonego modelowania oraz obliczeń ze wzoru Timofiejewa, ułożone według wzrastającej wartości R_0

W oparciu o uzyskane dane stwierdza się, że wartości D_e otrzymane w wyniku przeprowadzonego modelowania różniły się nieco od tych uzyskanych na podstawie obliczeń ze wzoru Timofiejewa. W większości, wartości D_e uzyskane w wyniku modelowania były niższe od tych uzyskanych poprzez obliczenia. Średnio były to wartości niższe od 6 do 28%. Wyjątek stanowiły próby Cz. 4006, D-22, D-18, D-24 i D-25, których wartości D_e uzyskane w wyniku modelowania były wyższe od tych uzyskanych przez obliczenia ze wzoru. Najmniejsze rozbieżności uzyskano dla węgla wysokouwęglonych tj. dla prób Cz. 4032 i Cz. 4006, a największe w przypadku prób niskouwęglonych, tj. D-24 i D-25.

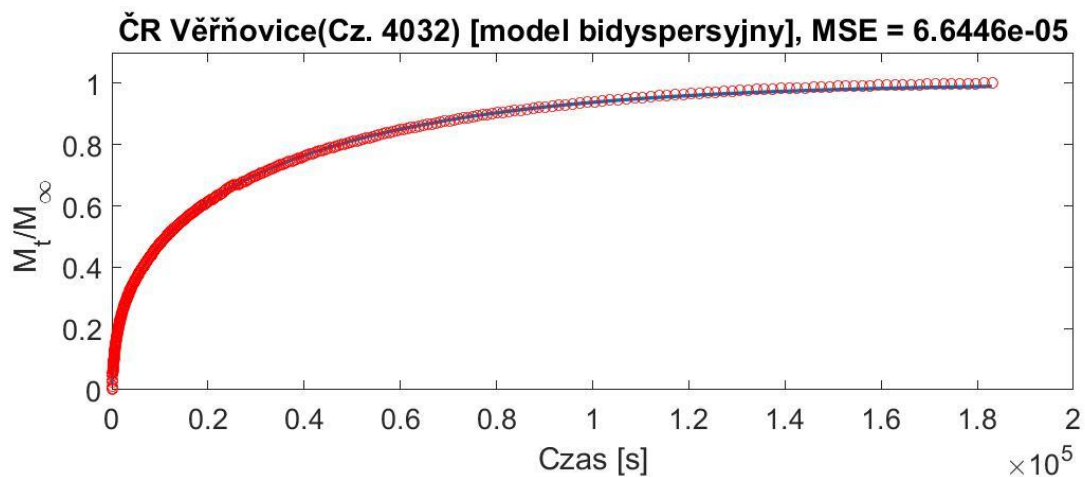
Na podstawie przeprowadzonej analizy stwierdza się, że w celu prawidłowego określenia efektywnego współczynnika dyfuzji D_e , który w sposób wiarygodny opisywał będzie rzeczywisty przebieg procesu sorpcji dla danej próbki węgla, należy przeprowadzić modelowanie matematyczne oraz dopasowanie przebiegu modelowego do rzeczywistego przebiegu sorpcji.

Tabela. 7.1. Zbiorcze zestawienie parametrów dopasowania modelu uniporowego i bidispersyjnego z danymi eksperymentalnymi rzeczywistego przebiegu sorpcji w zależności od stopnia uwęglenia

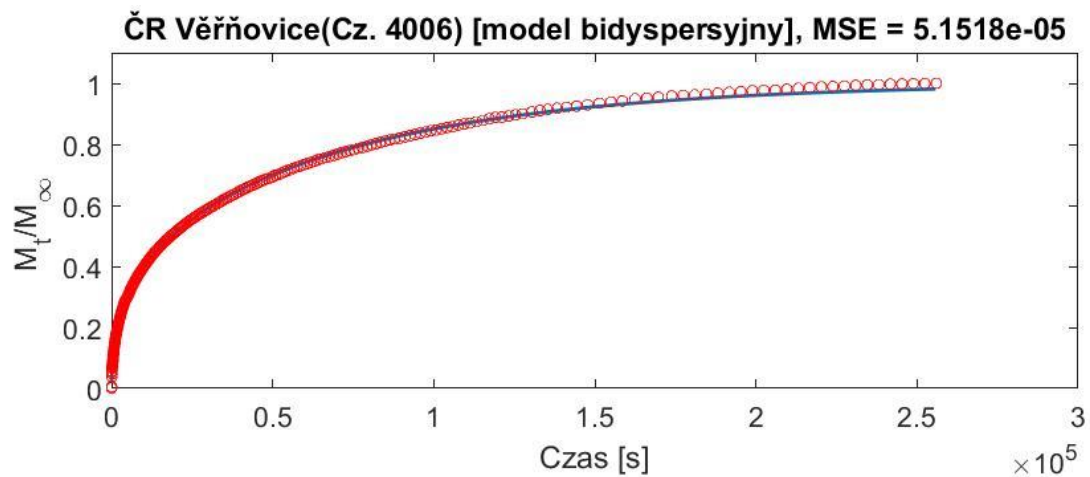
Lp.	Nr próbki	$\frac{D'_a}{R_a^2} [s^{-1}]$	$\frac{D'_i}{R_i^2} [s^{-1}]$	α	$\frac{\beta}{3\alpha}$	MSE	$\frac{D_e}{R_z^2} [s^{-1}]$	$R_z [cm]$	$D_e [cm^2/s]$	MSE	$\frac{D_e}{[cm^2/s]}$
		Model Bidispersyjny					Model Uniporowy				
Węgle niskouwęglone											
1.	D-25	1,923e-04	7,192e-07	0,7885	0,0682	0,00503	1,793e-04	0,011157	2,232e-08	0,00514	1,390e-08
2.	D-24	2,836e-04	2,244e-07	0,0141	0,0392	0,00721	2,715e-04	0,011157	3,380e-08	0,00730	1,560e-08
3.	D-29	5,471e-05	2,272e-05	0,1117	6,2155	0,00013	6,356e-06	0,011157	7,911e-10	0,00354	0,100e-08
4.	D-34	3,725e-05	7,137e-06	0,3866	6,1462	0,00017	5,991e-06	0,011157	7,457e-10	0,00243	9,600e-10
5.	D-37	3,471e-05	5,273e-06	0,4922	4,6148	0,00033	6,841e-06	0,011157	8,515e-10	0,00293	1,190e-09
6.	D-13	3,198e-05	1,826e-05	0,1757	7,9779	0,00040	5,617e-06	0,011157	6,992e-10	0,00164	8,500e-10
7.	D-4	1,969e-05	7,551e-04	0,0028	12,1070	0,00012	3,067e-06	0,011157	3,818e-10	0,00078	4,500e-10
8.	D-11	1,641e-05	6,726e-04	0,0036	8,7363	7,530e-05	3,842e-06	0,011157	4,782e-10	0,00064	5,400e-10
9.	D-28	2,679e-05	9,286e-04	0,0023	26,1370	2,675e-05	2,558e-06	0,011157	3,185e-10	0,00034	3,500e-10
10.	Cz. 97	1,515e-05	6,367e-04	0,0034	6,0997	7,083e-05	3,936e-06	0,011157	4,899e-10	0,00087	5,900e-10
11.	D-17	3,671e-05	1,802e-05	0,2251	6,9017	0,00021	7,556e-06	0,011157	9,406e-10	0,00143	1,150e-09
12.	D-32	1,765e-05	1,415e-05	0,1691	6,5510	9,115e-05	4,311e-06	0,011157	5,366e-10	0,00095	6,300e-10
13.	D-18	1,156e-05	6,199e-04	0,0021	11,9872	8,716e-05	2,345e-06	0,011157	2,919e-10	0,00150	2,800e-10
14.	D-9	1,891e-05	5,140e-04	0,0041	7,0881	0,00011	3,828e-06	0,011157	4,765e-10	0,00127	5,900e-10
15.	D-21	3,538e-05	2,732e-04	0,0101	13,2089	0,00011	4,050e-06	0,011157	5,042e-10	0,00105	5,800e-10
Węgle średniouwęglone											
16.	D-6	1,330e-05	3,289e-03	0,0011	7,2988	0,00014	5,088e-06	0,011157	6,333e-10	0,00033	7,200e-10
17.	D-8	1,365e-05	8,479e-04	0,0031	0,6968	0,00043	1,025e-05	0,011157	1,276e-09	0,00061	1,450e-09
18.	D-22	2,115e-05	2,197e-04	0,0064	20,3650	0,00010	2,345e-06	0,011157	2,919e-10	0,00215	2,600e-10
19.	D-7	1,841e-05	8,396e-04	0,0044	2,2815	0,00042	9,288e-06	0,011157	1,156e-09	0,00092	1,370e-09
20.	D-5	1,921e-05	1,157e-05	0,3711	7,9156	0,00017	6,354e-06	0,011157	7,909e-10	0,00045	8,900e-10
21.	D-23	1,486e-05	8,205e-04	0,0039	7,7398	0,00011	4,792e-06	0,011157	5,965e-10	0,00043	6,900e-10
Węgle wysokouwęglone											
22.	Cz. 4006	3,295e-05	1,237e-03	0,0011	38,9386	5,152e-05	1,758e-06	0,011157	2,189e-10	0,00066	2,100e-10
23.	Cz. 4032	1,695e-05	1,970e-03	0,0011	33,0460	6,645e-05	2,559e-06	0,011157	3,186e-10	0,00017	3,400e-10

7.2. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do rzeczywistych przebiegów sorpcji

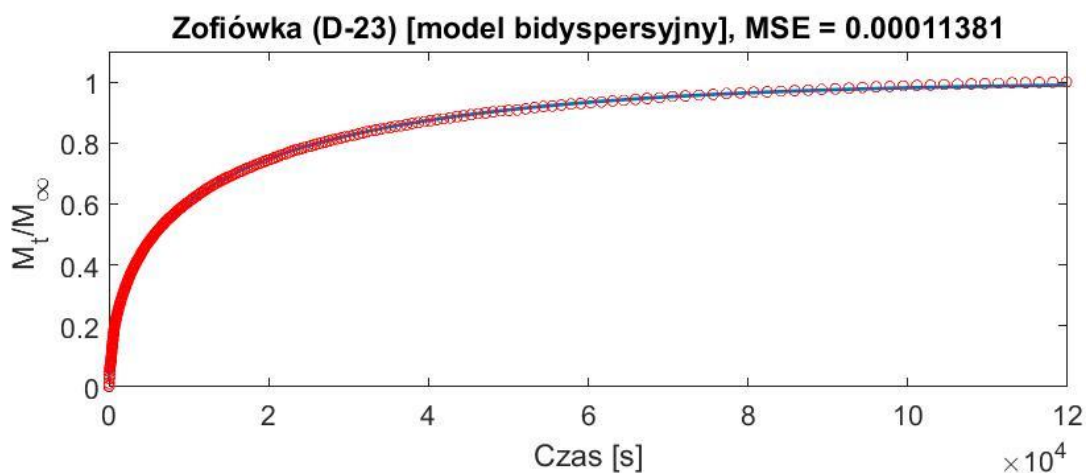
Drugim z modeli analizowanych pod kątem możliwości zastosowania w celu właściwego opisu przebiegu procesu sorpcji i dyfuzji jest model bidispersyjny. Podobnie jak w przypadku modelu uniporowego, dla modelu bidispersyjnego podjęto próbę dopasowania przebiegów modelowych do rzeczywistych przebiegów sorpcji uzyskanych na podstawie danych eksperymentalnych, co przedstawiono w formie wykresów na rysunkach 7.25 – 7.47.



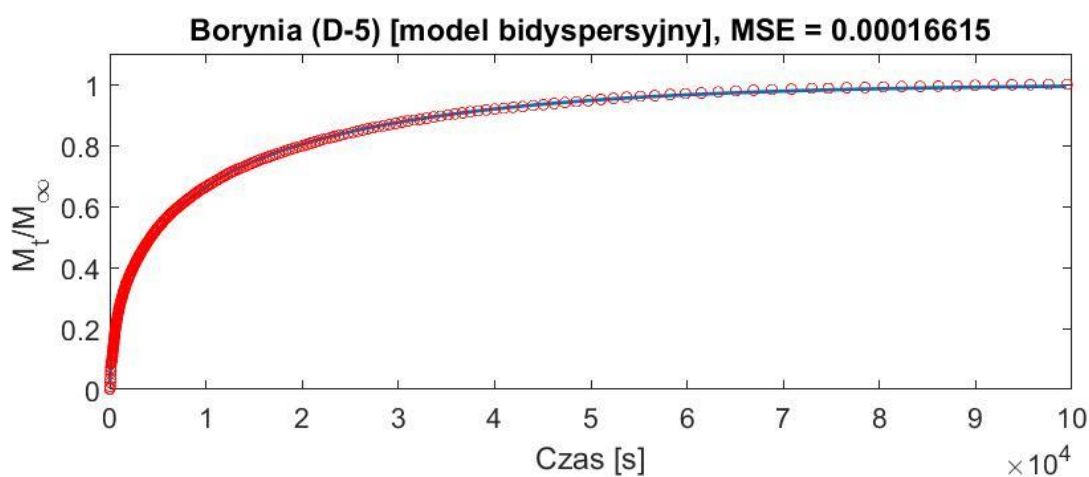
Rys. 7.25. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (ČR - Věřnovice Cz. 4032)



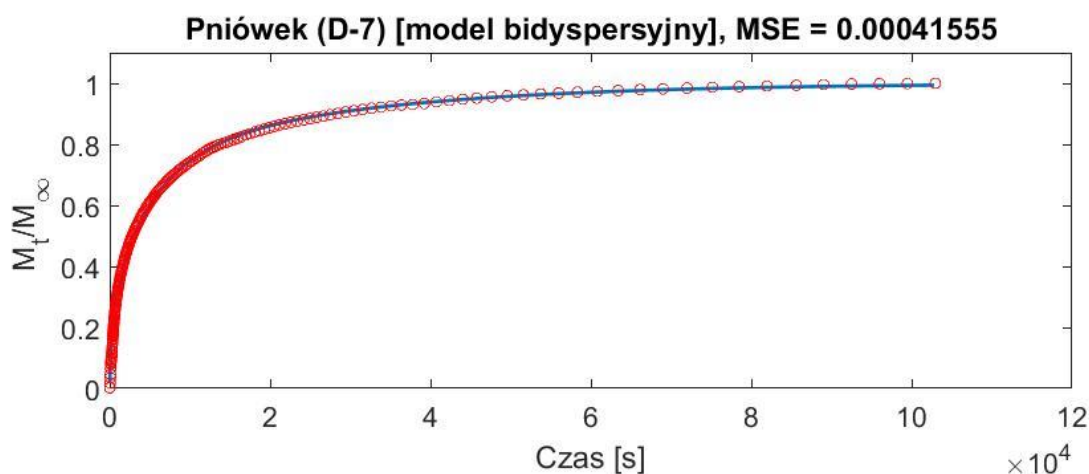
Rys. 7.26. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (ČR - Věřnovice Cz. 4006)



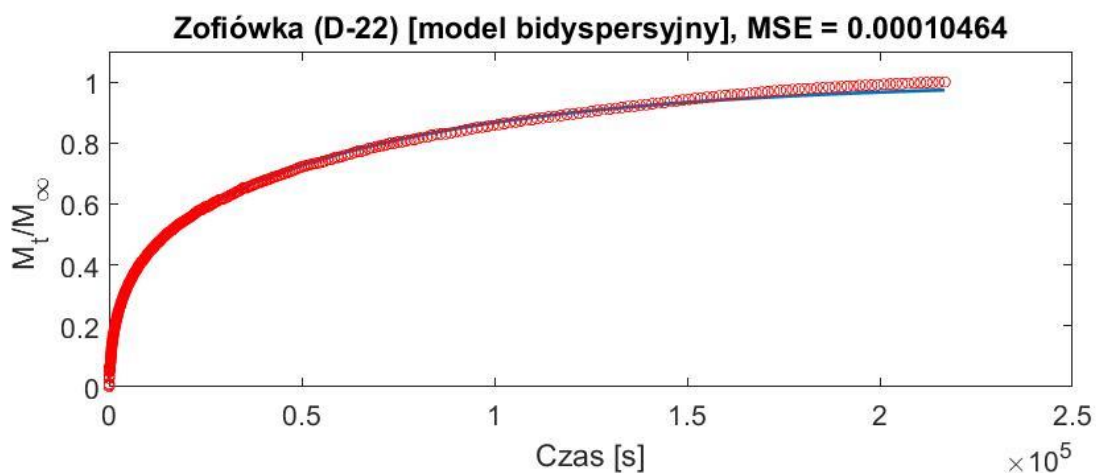
Rys. 7.27. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Zofiówka D-23)



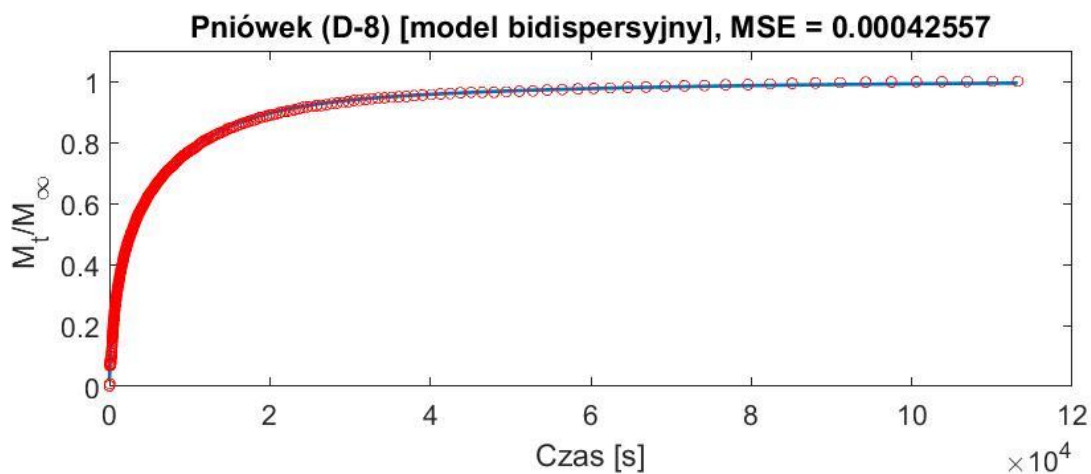
Rys. 7.28. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Borynia D-5)



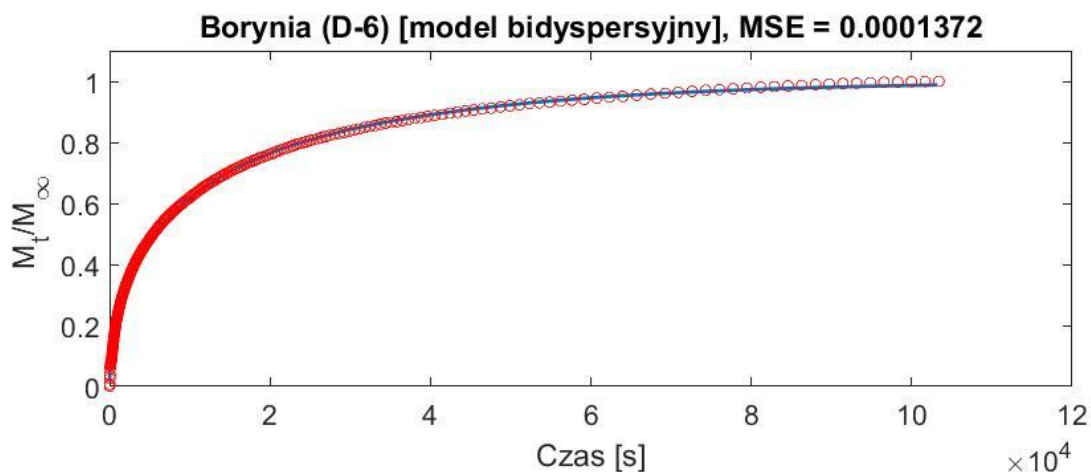
Rys. 7.29. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Pniówek D-7)



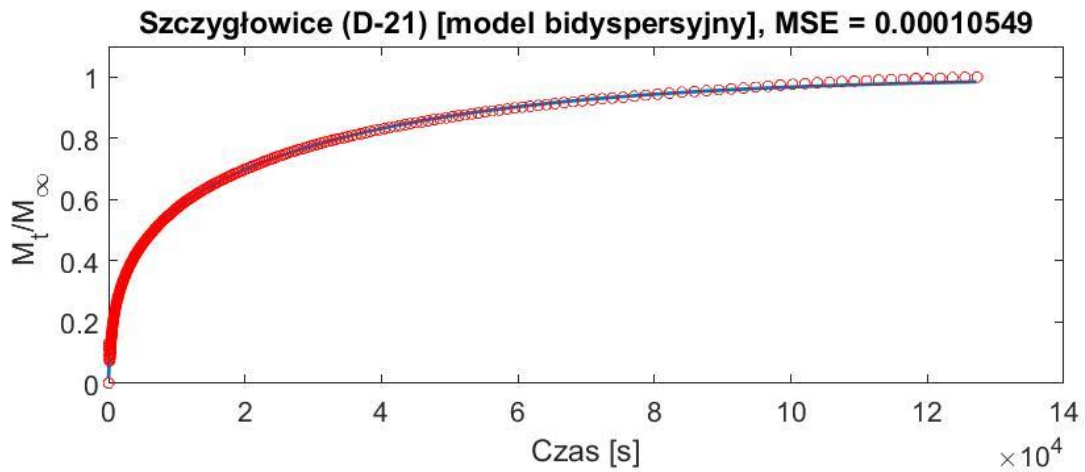
Rys. 7.30. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Zofiówka D-22)



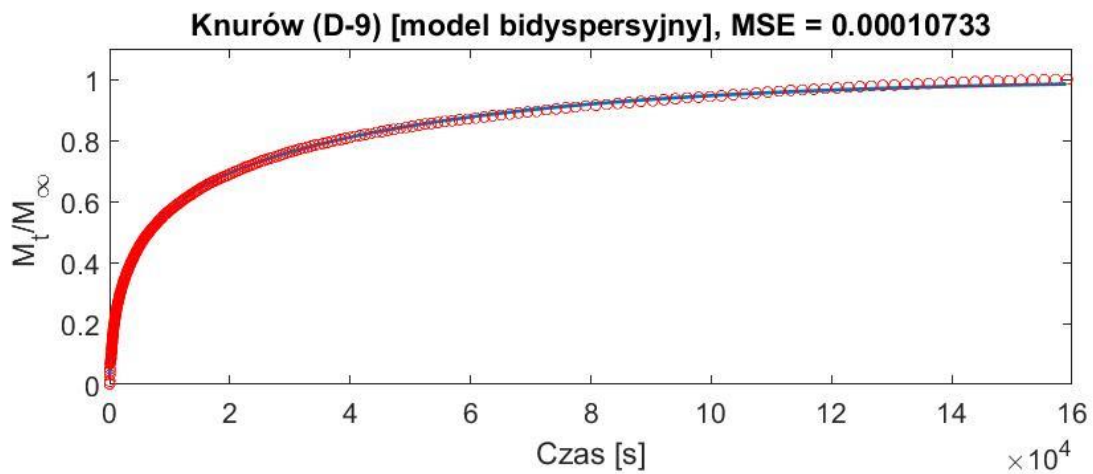
Rys. 7.31. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Pniówek D-8)



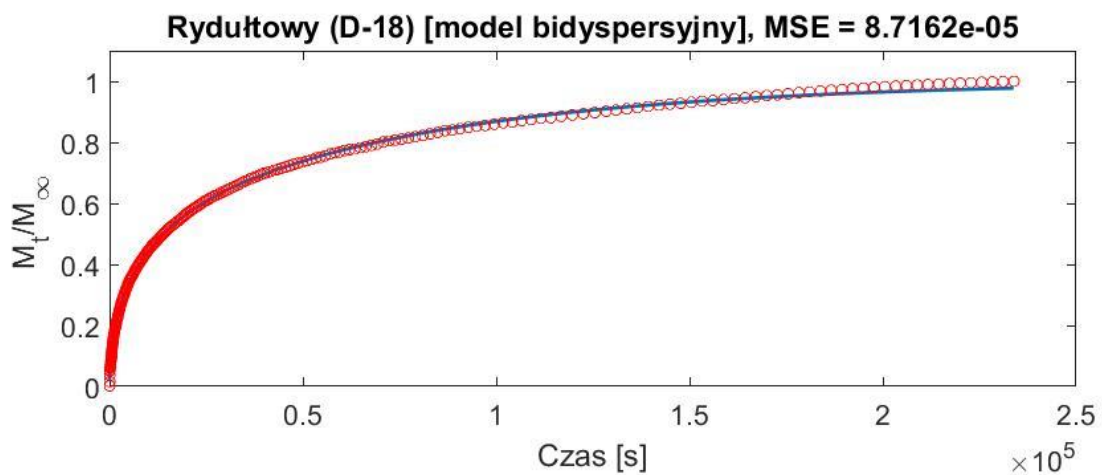
Rys. 7.32. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Borynia D-6)



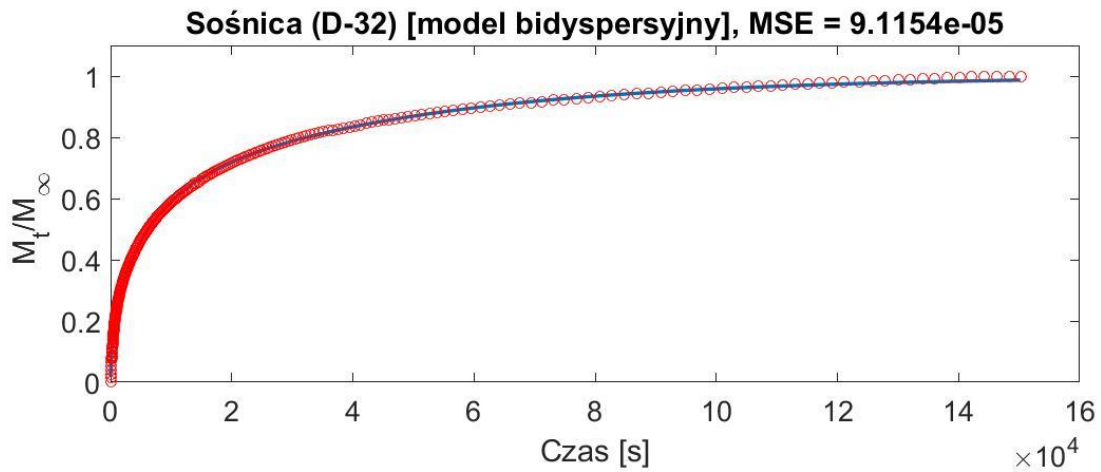
Rys. 7.33. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Szczygłowiec D-21)



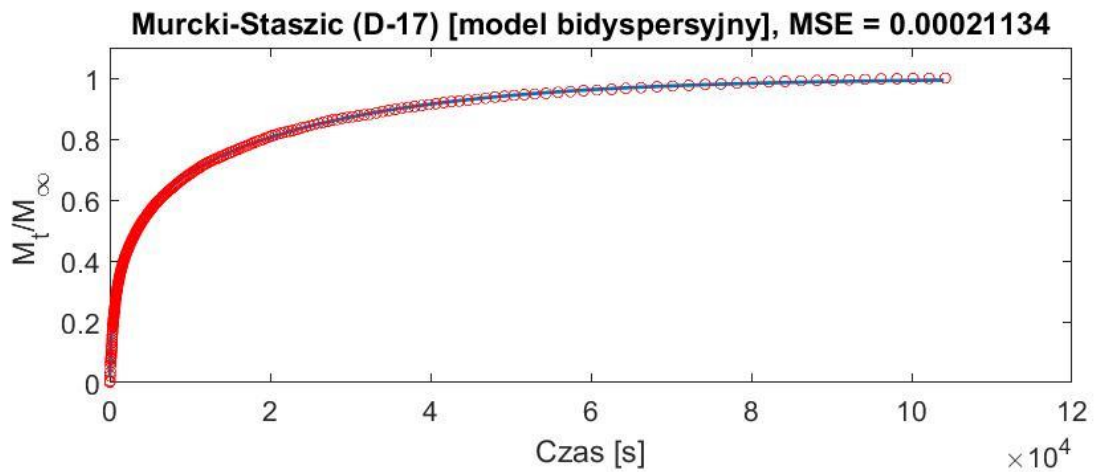
Rys. 7.34. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Knurów D-9)



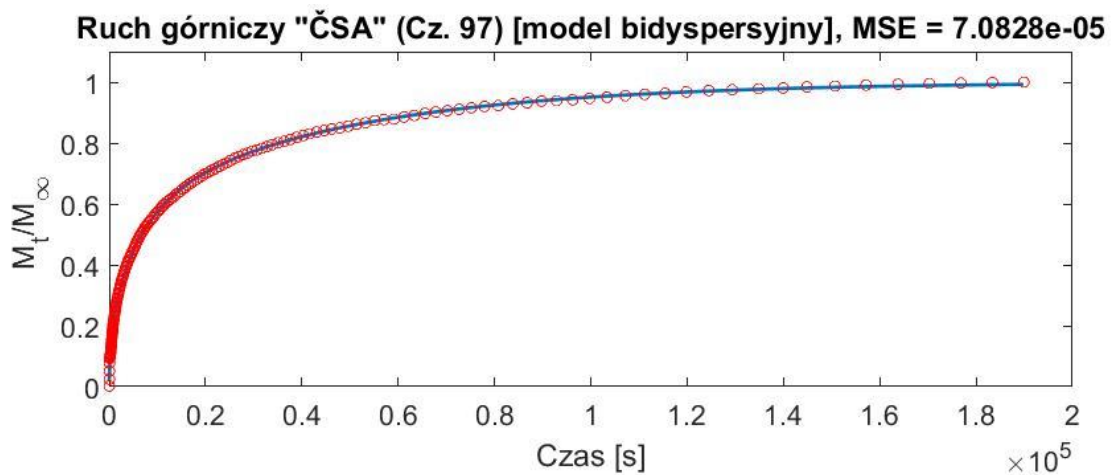
Rys. 7.35. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Rydułtowy D-18)



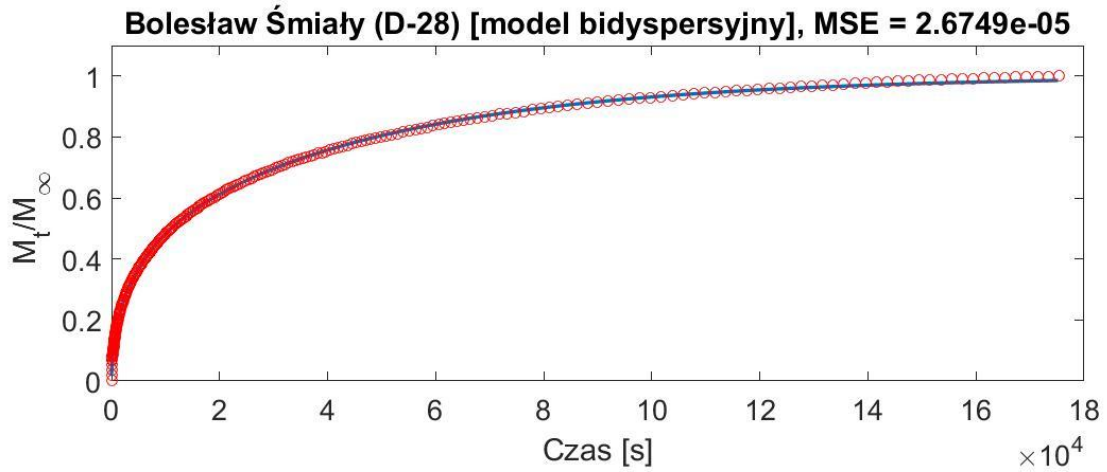
Rys. 7.36. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Sośnica D-32)



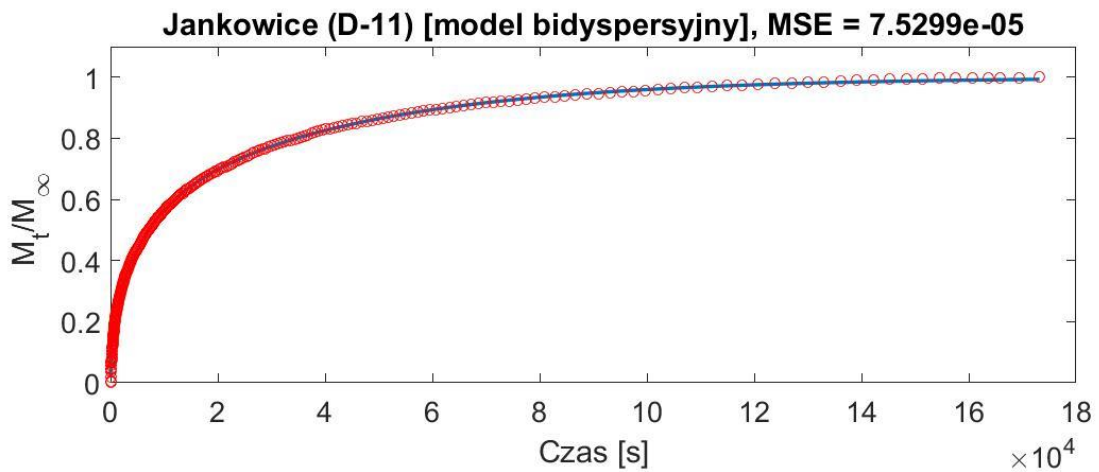
Rys. 7.37. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Murcki-Staszic D-17)



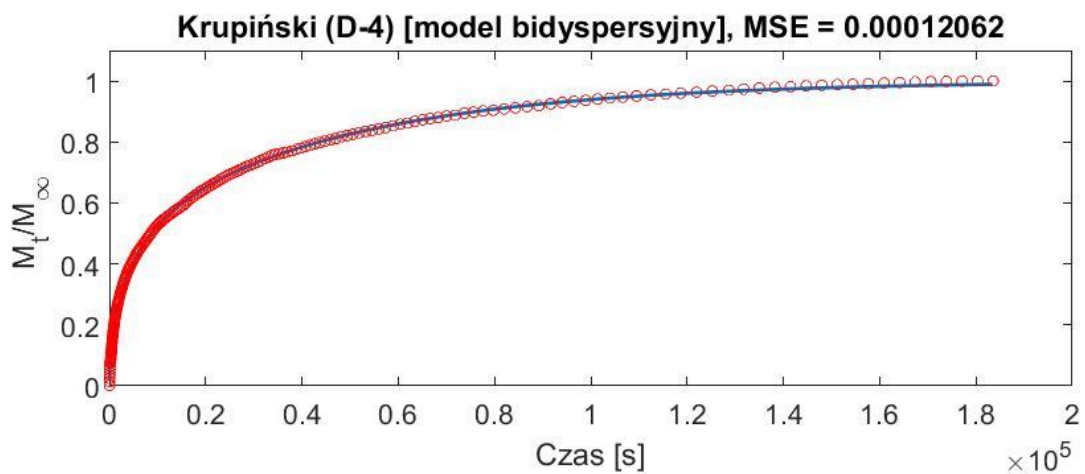
Rys. 7.38. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Zakład górniczy „ČSA” Cz. 97)



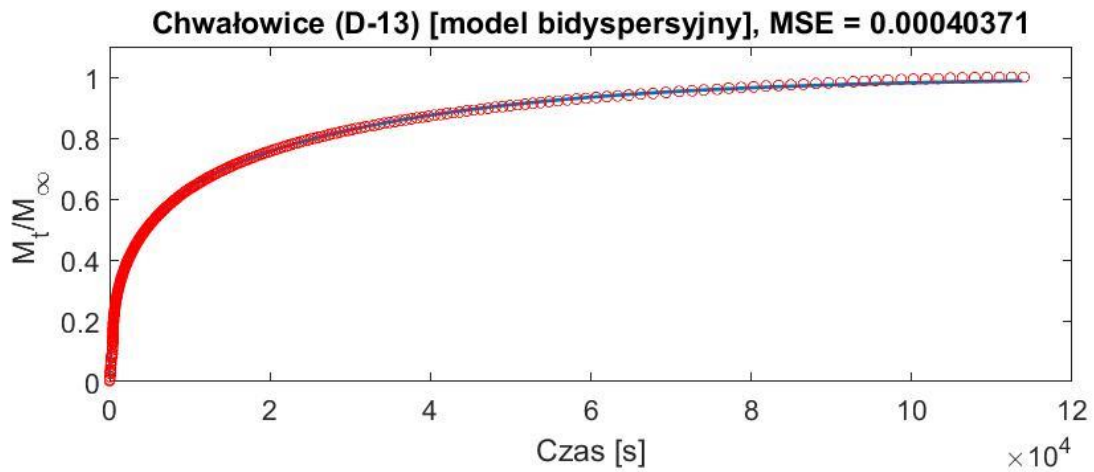
Rys. 7.39. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Bolesław Śmiały D-28)



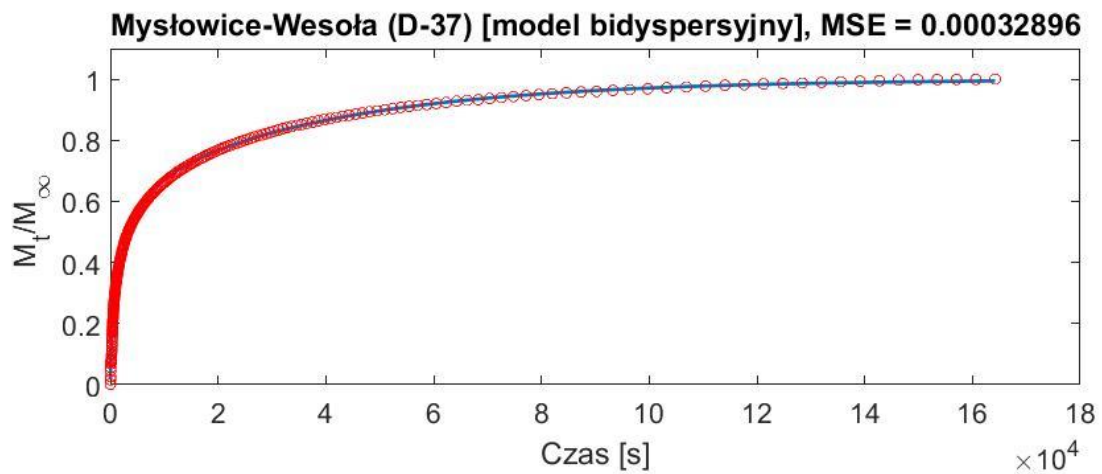
Rys. 7.40. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Jankowice D- 11)



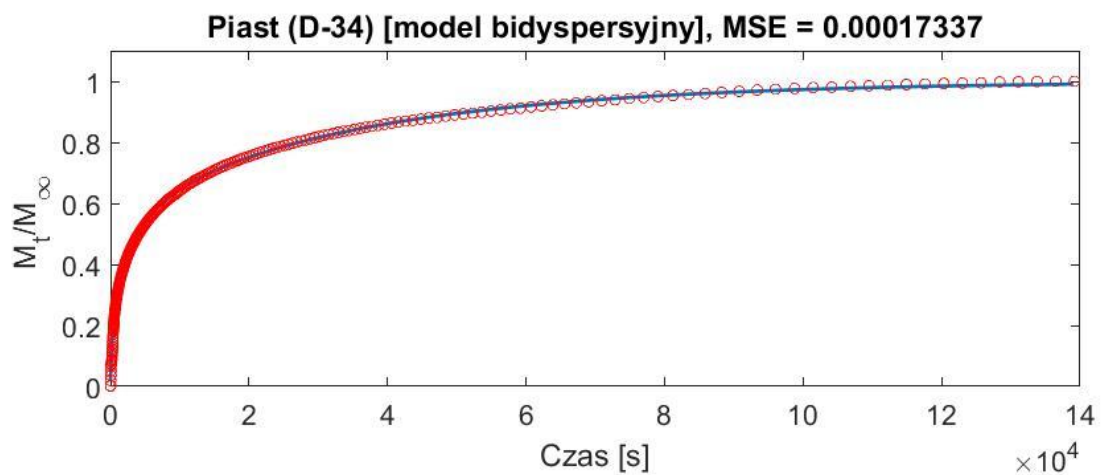
Rys. 7.41. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Krupiński D-4)



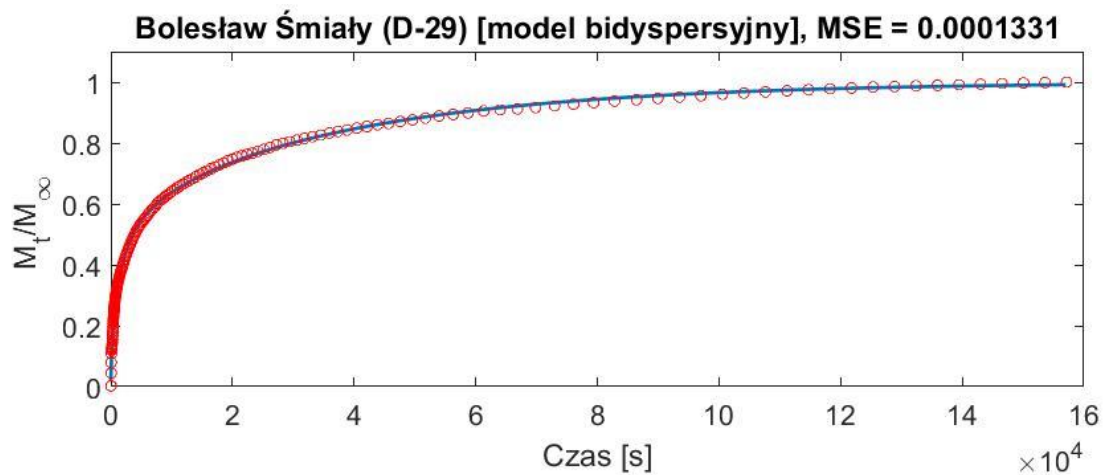
Rys. 7.42. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Chwałowice D-13)



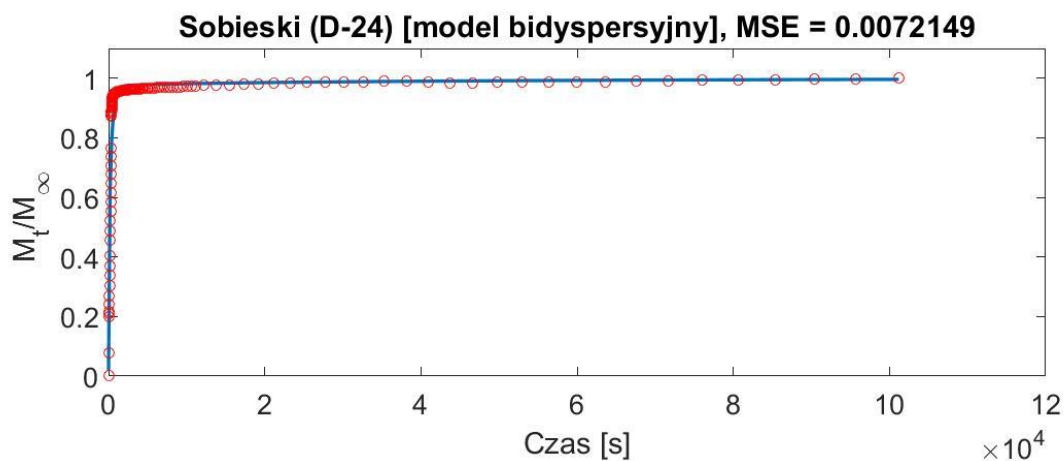
Rys. 7.43. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Mysłowice-Wesoła D-37)



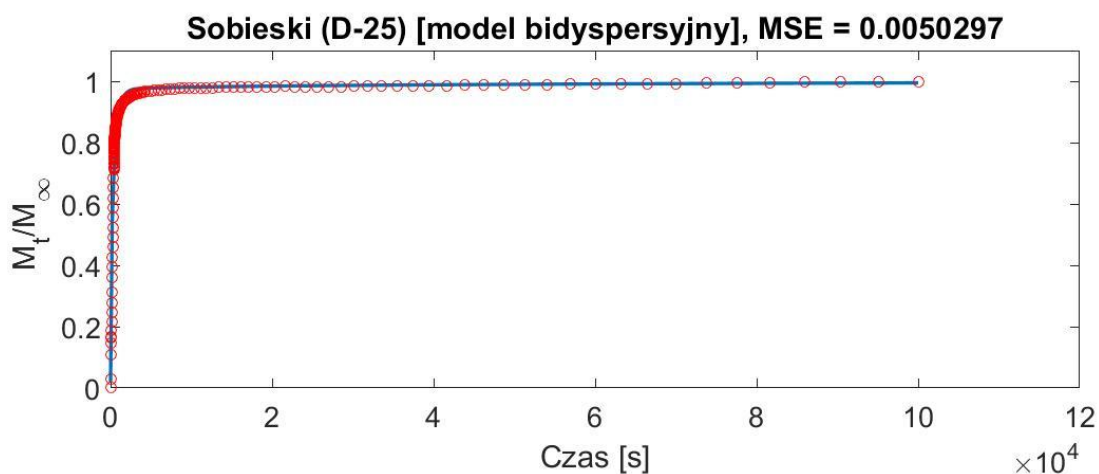
Rys. 7.44. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Piast D-34)



Rys. 7.45. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Bolesław Śmiały D-29)



Rys. 7.46. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Sobieski D-24)



Rys. 7.47. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Sobieski D-25)

Dopasowanie przebiegu modelu bidispersyjnego do danych eksperymentalnych dla każdej z badanych prób węgla dało bardzo dobre wyniki, co stwierdza się na podstawie analizy uzyskanych wykresów (rysunek 7.25-7.47). Dodatkowym tego potwierdzeniem są uzyskane niskie wartości błędu średniokwadratowego MSE, które mieściły się w granicach od 2,675e-05 do 0,00721. Dobre dopasowanie odnajdowano dla każdej z prób niezależnie od stopnia uwęglenia oraz składu macerałowego.

W tabeli 7.1. zestawione zostały parametry dopasowania modelu bidispersyjnego wraz z wartościami błędu średniokwadratowego MSE. Przedstawiono wartości efektywnej dyfuzyjności makroporów $\frac{D'_a}{R_a^2}$, efektywnej dyfuzyjności mikroporów $\frac{D'_i}{R_i^2}$, oraz bezwymiarowe parametry: α – określający stosunek skali czasu procesów zachodzących w mikro- i makroporach; oraz $\frac{\beta}{3\alpha}$ – określający stosunek sorpcji w mikro- i makroporach w równowadze (Ruckenstein, 1971).

Teza postawiona w rozdziale 7.1. przy okazji modelu uniporowego mówiąca o tym, że wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia spada szybkość zachodzenia procesów sorpcji metanu na węglu kamiennym, wydaje się trafna, co potwierdziły uzyskane wartości $\frac{D'_a}{R_a^2}$ oraz $\frac{D'_i}{R_i^2}$ dla prób o wysokim stopniu uwęglenia, gdzie widoczna jest przewaga efektywnej dyfuzyjności mikroporów $\frac{D'_i}{R_i^2}$ odpowiadająca za procesy sorpcji zachodzące w mikroporach, w których proces ten zachodzi wolniej. Przykładem może być próbka Cz. 4032, dla której efektywna dyfuzyjność mikroporów $\frac{D'_i}{R_i^2}$ wynosiła 1,970e-03 (s⁻¹), natomiast efektywna dyfuzyjność makroporów $\frac{D'_a}{R_a^2}$ wynosiła 1,695e-05 (s⁻¹), dodatkowo próbka Cz. 4006 o efektywnej dyfuzyjności mikroporów $\frac{D'_i}{R_i^2}$ 1,237e-03 (s⁻¹) oraz efektywnej dyfuzyjności makroporów $\frac{D'_a}{R_a^2}$ 3,295e-5 (s⁻¹), co potwierdza przewagę mikroporów w jej strukturze. Potwierdzeniem są również uzyskane wyniki składu macerałowego (tabela 6.1). Dla analizowanych węgli wysokouwęglonych występuje przewaga wityrynit (88,18 – 91,29%) nad innymi macerałami. Zależność stopnia uwęglenia i składu macerałowego od właściwości sorpcyjnych węgla jest widoczna. Nie jest ona natomiast zależnością liniową, co może mieć związek z rozbudowaną strukturą węgla oraz innymi właściwościami fizykochemicznymi.

W przypadku prób średniouwęglonych, dla których zawartość wityrynytu mieściła się w granicach 56,08 – 87,65%, a inertynitu 9,53 – 41,08%, również zaobserwowano przewagę zachodzenia procesów sorpcji w mikroporach w stosunku do makroporów. Dla tych prób efektywna dyfuzyjność mikroporów $\frac{D'_l}{R_l^2}$ wahała się w granicach 3,289e-03 – 1,157e-05 (s⁻¹), natomiast efektywna dyfuzyjność makroporów $\frac{D'_a}{R_a^2}$ 1,330e-05 – 2,115e-05 (s⁻¹). Najwyższą wartość efektywnej dyfuzyjności makroporów wynoszącą 2,115e-05 (s⁻¹) odnotowano dla próbki D-22. Jak wspomniano wcześniej, w jej strukturze widoczne są fragmenty spękań (rysunek 6.14), co powodować może podwyższoną wartość tego parametru. Najwyższą wartość efektywnej dyfuzyjności mikroporów zaobserwowano dla próbki D-6 i wynosiła ona 3,289e-03 (s⁻¹). Powyższą wysoką wartość $\frac{D'_l}{R_l^2}$ tłumaczyć można zawartością wityrynytu na poziomie 87,65% oraz niską zawartością inertynitu 9,53%.

Dla analizowanych węgla o niskim stopniu uwęglenia skład macerałowy był bardziej zróżnicowany w stosunku do wcześniej omawianych prób. Zaobserwowano przewagę prób o zawartości wityrynytu, które mieściły się w granicach od 47,56 do 93,07% oraz zawartościach inertynitu od 4,01 do 39,68%. Przeważały próbki o zawartości wityrynytu między 50 do 75%. Dodatkowo odnotowano występowanie liptynytu w granicach od 2,54 do 17,41%. W przypadku analizowanych prób niskouwęglonych, zaobserwowano, że sorpcja prawdopodobnie zachodzi w nich równolegle w mikro- jak i makroporach w zbliżonej proporcji lub w przewadze udziału sorpcji w makroporach w stosunku do mikroporów. Wartości efektywnej dyfuzyjności mikroporów $\frac{D'_l}{R_l^2}$ wahała się w granicach od 2,244e-07 do 9,286e-04 (s⁻¹), natomiast efektywna dyfuzyjność makroporów $\frac{D'_a}{R_a^2}$ od 1,923e-04 do 5,471e-04 (s⁻¹). Należy zwrócić uwagę na przebiegi sorpcji dla próbek D-24 i D-25 (rysunek 7.46 i 7.47), które w znacznym stopniu odbiegają od pozostałych analizowanych prób i wykazują się zdecydowanie niskim stopniem uwęglenia. Próby te posiadają wyjątkowo dużą dynamikę przebiegu sorpcji w stosunku do pozostałych, co może być związane z większym udziałem sorpcji w makroporach. Wartości efektywnej dyfuzyjności makroporów wynosiły kolejno 2,836e-04 oraz 1,923e-04 (s⁻¹), jednocześnie przy niskiej efektywnej dyfuzyjności mikroporów 2,244e-07 oraz 7,192e-07 (s⁻¹).

Bezwymiarowymi parametrami, które znajdują się w rozwiązaniach matematycznych modelu bidispersyjnego, są współczynnik α oraz $\frac{\beta}{3\alpha}$. Ruckenstein i Dang (Ruckenstein i in., 1971, Dang i in., 2017) określili, że parametr α opisuje stosunek skal

czasowych dla procesów dyfuzji zachodzących w mikro- i makroporach. Dla wartości α mieszczącej się w granicach 0,001 do 100 wynika, że równocześnie dyfuzja mikro- i makroporów kontroluje proces sorpcji. Kolejne badania Roberts'a i Yorka (Roberts i York, 1967) pokazały podobne wnioski dla uzyskiwanych wartości α , natomiast w innych proporcjach liczbowych. Według tej koncepcji wartości mieszczące się w granicach 0,1 do 1,0 wskazują na zachodzenie procesów sorpcji i dyfuzji zarówno w mikro- jak i makroporach. Uzyskane na podstawie przeprowadzonych badań wartości współczynnika α (tabela 7.1) wskazują, że procesy sorpcji i dyfuzji dla analizowanych prób węgla należałoby rozpatrywać pod kątem bidispersyjnej struktury, czyli takiej, w której procesy sorpcji i dyfuzji zachodzą równocześnie w mikro- jak i makroporach. Wartości tego parametru wahały się w granicach od 0,0011 do 0,7885. Należy zwrócić uwagę, że niższe wartości dla α występujące na granicy wartości 0,001 występowały dla węgla o wysokim lub średnim stopniu uwęglenia i określonej przewodzie zachodzenia procesów sorpcji w mikroporach. Były to próbki Cz. 4032, Cz. 4006 oraz D-6, które cechowały się również wysokimi zawartościami wityrytu. Z drugiej strony, wyższe wartości w okolicach 0,1 – 0,8 zaobserwowano dla węgla niskouwęglonych, w których określono przewagę zachodzenia procesów sorpcyjnych w makroporach. Do takich próbek należały między innymi D-32, D-17, D-13, D-37, D-34 i D-25 z grupy węgla niskouwęglonych oraz jedna próbka średniouwęglona D-5. Wszystkie te węgle charakteryzowały się niższą zawartością wityrytu.

Na podstawie powyższej analizy można stwierdzić, że niższe wartości współczynnika α w okolicach 0,001 wykazują próbki węgla, w których procesy sorpcyjne zachodzą w przewodzie w mikroporach, natomiast wyższe wartości, bliższe 1, odnotowano dla węgla, w których w procesach sorpcyjnych występowała przewaga makroporów. Wspólnym czynnikiem było to, że zarówno dla nisko-, jak i wysokouwęglonych prób wartości α wskazują, że sorpcja i dyfuzja zachodzi zarówno w mikro- jak i makroporach, jednak w różnym stosunku. Na podstawie tych obserwacji można również wywnioskować, że węgle, dla których uzyska się wartości α bliskie 0, mają strukturę, w której procesy sorpcyjne zachodzą wyłącznie w mikroporach, natomiast dla wartości mocno przekraczających wartość 1, procesy sorpcyjne zachodzą wyłącznie w makroporach, co jest zjawiskiem rzadko spotykanym. W warunkach rzeczywistych, biorąc pod uwagę analizę węgla kamiennego, transport gazu w jego strukturze przebiegać będzie zarówno w mikro- jak i makroporach, natomiast w różnym stosunku.

Drugim z parametrów bezwymiarowych, który analizowano dla modelu bidispersyjnym, była zależność $\frac{\beta}{3\alpha}$. Ruckenstein i Dang (Ruckenstein i in., 1971, Dang i in., 2017) opisywali, że zależność ta, reprezentuje stosunek sorpcji zachodzącej w mikroporach i makroporach (M_i/M_a) w stanie równowagi $\frac{M_t}{M_\infty} = 1$. Określono również, że niskie wartości $\frac{\beta}{3\alpha}$ wskazują na pomijalną sorpcję mikroporów, podczas gdy dla dużych wartości sorpcja makroporów jest pomijalna. W związku z powyższym stosunek sorpcji mikroporów i makroporów (M_i/M_a) w stanie równowagi sorpcyjnej przedstawić można za pomocą równania (Dang i in., 2017):

$$\frac{M_i}{M_a} = \frac{\beta}{3\alpha} \quad (28)$$

Gdzie:

M_i – wielkość sorpcji metanu w mikroporach w stanie równowagi,

M_a – wielkość sorpcji metanu w makroporach w stanie równowagi.

Wartość parametru $\frac{\beta}{3\alpha}$ otrzymuje się przez zastosowanie opracowanej procedury identyfikacji i dopasowanie modelu bidispersyjnego do rzeczywistego przebiegu sorpcji, uzyskanego w ramach badań. Dla analizowanych prób węgla uzyskano wartości tego współczynnika w granicach od 0,0392 do 38,9386 (tabela 7.1). Dla węgla wysokouwęglonych, w których stwierdzono przewagę zachodzenia procesów sorpcyjnych w mikroporach, tj. dla prób Cz. 4032 oraz Cz. 4006 uzyskano wartości 33,0460 oraz 38,9386. Próby węgla sklasyfikowane jako niskouwęglone wykazywały niższe wartości (np. próby D-24 oraz D-25, dla których uzyskano odpowiednio 0,0392 oraz 0,0682). Niektóre niskouwęglone próby, takie jak D-21, D-18, D-28 oraz D-4, cechowały się wyższymi wartościami $\frac{\beta}{3\alpha}$ w granicach od 11,9872 do 26,1370. Próbki te posiadały wyższą zawartość wityritu niż pozostałe niskouwęglone. Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzić można, iż współczynnik $\frac{\beta}{3\alpha}$ jest pomocnym wyznacznikiem określającym stosunek zachodzenia procesów sorpcji w mikro- lub makroporach. Wartości wyższe świadczą o przewadze zachodzenia procesów sorpcji w mikroporach, co może być związane również ze stopniem uwęglenia oraz składem macerałowym. Wyższe wartości współczynnika $\frac{\beta}{3\alpha}$ otrzymuje się dla tych prób węgla, które charakteryzują się zwiększoną zawartością wityritu oraz wyższym stopniem uwęglenia. Wartości niższe, dążące do 0 świadczą o przewadze zachodzenia procesów sorpcji w przewadze w makroporach, co podobnie jak powyżej, może

być związane ze stopniem uwęglenia oraz składem macerałowym. Niższe wartości współczynnika $\frac{\beta}{3\alpha}$ uzyskano dla tych prób węgla, które wykazują niższą zawartość wityrynytu oraz niższy stopień uwęglenia.

8. Możliwość zastosowania modelu uniporowego i bidispersyjnego w kontekście oceny występowania zjawisk gazogeodynamicznych

Na podstawie uzyskanych wyników badań oraz skonstruowanych wniosków opisanych w poprzednich rozdziałach, podjęto próbę zastosowania opracowanej procedury identyfikacji dla modelu uniporowego i bidispersyjnego do lepszego rozpoznania przebiegu sorpcji i dyfuzji w strukturze węgla kamiennego. Powyższe rozwiązanie może znaleźć swoje zastosowanie przy określaniu charakterystycznej, odmienionej struktury węgla, świadczącej o możliwych zaburzeniach tektonicznych (np. uskoki). Osobliwie duża dyfuzyjność, określona przez badania kinetyki sorpcji, towarzyszy strefom zaburzeń tektonicznych, co jest niekorzystne w kontekście możliwości wystąpienia zjawisk gazogeodynamicznych.

Jak określone zostało w *Rozporządzeniu Ministra Energii z dnia 23 listopada 2016 r. w sprawie szczegółowych wymagań dot. prowadzenia ruchu podziemnych zakładów górniczych*: „W wyrobiskach korytarzowych drążonych w nienaruszonych robotami eksploatacyjnymi częściach złoża, w pokładach zagrożonych wyrzutami gazów i skał, wykonuje się dodatkowo pomiary: zawartości części lotnych i własności sorpcyjnych węgla”. Dotychczas jednym z parametrów dodatkowych określających własności sorpcyjne i pomocnych przy ocenie predyspozycji danego pokładu węgla kamiennego do występowania zjawisk gazogeodynamicznych był efektywny współczynnik dyfuzji D_e . Jego wartość powyżej $0,150e-08 \text{ cm}^2/\text{s}$ określa możliwe niekorzystne zmiany strukturalne węgla, mogące świadczyć o bliskości występowania zaburzeń tektonicznych. Jak dotąd, efektywny współczynnik dyfuzji D_e wyznaczany był na podstawie opisanego w rozdziale 3.4.1 wzoru Timofiejewa (równanie 11).

Głównymi parametrami stosowanymi w powyższym wzorze są połówkowy czas sorpcji $t_{1/2}$ oraz promień zastępczy ziarna R_z . Jak wskazano w rozdziale 7.1, wartości D_e uzyskane na podstawie wzoru Timofiejewa oraz te, uzyskane na podstawie opracowanej procedury identyfikacji dla modelu uniporowego nieco się różnią. W celu prawidłowego określenia efektywnego współczynnika dyfuzji rekomenduje się stosowanie procedury identyfikacji z wykorzystaniem modelu uniporowego, która w dokładniejszy sposób odwzorowuje faktyczny przebieg procesu sorpcji. Zadanie to wykonywane jest poprzez dopasowanie przebiegu modelowego do rzeczywistego przebiegu sorpcji uzyskanej na podstawie pomiarów grawimetrycznych z wykorzystaniem systemu sorpcyjnego IGA-001.

Model uniporowy najlepiej odnajduje swoje zastosowanie dla węgla wysokouwęglonych oraz średniouwęglonych, z zastrzeżeniem przewagi wityrytu.

W związku z tym, iż model uniporowy nie zawsze znajduje właściwe dopasowanie do faktycznego przebiegu procesu sorpcji, możliwe jest zastosowanie drugiego z analizowanych modeli – bidispersyjnego, który niezależnie od składu macerałowego lub stopnia uwęglenia odnajduje dobre dopasowanie. Parametry znajdujące się w rozwiązaniach matematycznych modelu bidispersyjnego, takie jak efektywna dyfuzyjność mikroporów $\frac{D'_i}{R_i^2}$, efektywna dyfuzyjność makroporów $\frac{D'_a}{R_a^2}$ oraz bezwymiarowe parametry α i $\frac{\beta}{3\alpha}$ kształtują przebieg procesu sorpcji i dają cenne informacje dotyczące kinetyki sorpcji metanu na węglu kamiennym. W celu lepszego zobrazowania kształtowania się powyższych parametrów w zależności od dynamiki zachodzenia procesów sorpcyjnych, wyniki które zestawiono w tabeli 7.1 wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia, zestawiono ponownie, w kolejności wzrostu dynamiki zachodzenia procesów sorpcyjnych (tabela 8.1). W tym celu posłużono się połówkowym czasem sorpcji $t_{1/2}$, który określa czas, w którym ilość sorbowanego gazu stanowi połowę ilości całkowitego nasycenia próbki.

Poziom kształtowania się zmian połówkowego czasu sorpcji przedstawiono w formie wykresu na rysunku 8.1. Jak pokazano poniżej, próbki ułożono według wzrastającej wartości tego parametru.

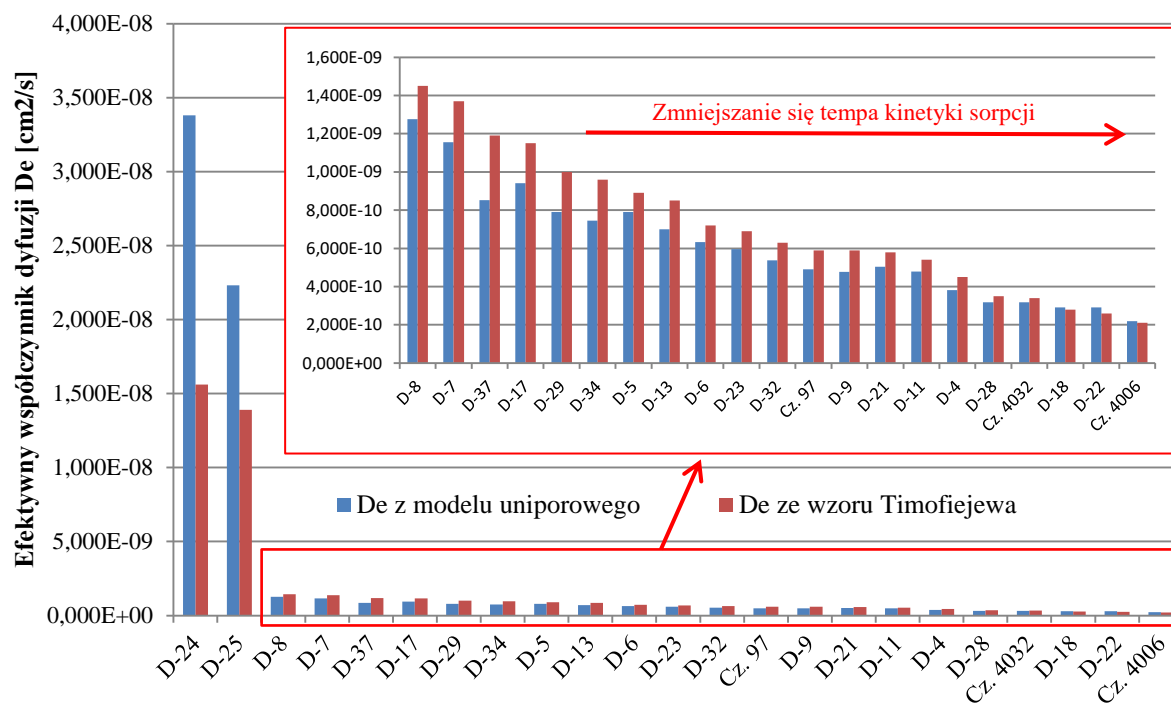


Rys. 8.1. Przedstawienie sklasyfikowania analizowanych prób węgla na podstawie wzrastającej wartości połówkowego czasu sorpcji $t_{1/2}$

Tabela. 8.1. Zbiorcze zestawienie parametrów dopasowania modelu uniporowego i bidispersyjnego z danymi eksperymentalnymi rzeczywistego przebiegu sorpcji w zależności od malejącej kinetyki sorpcji

Lp.	Nr próbki	$t_{1/2}$ [s]	$\frac{D'_a}{R_a^2}$ [s ⁻¹]	$\frac{D'_i}{R_i^2}$ [s ⁻¹]	α	$\frac{\beta}{3\alpha}$	$\frac{D_e}{R_z^2}$ [s ⁻¹]	R_z [cm]	D_e [cm ² /s]	$\frac{D_e}{R_z^2}$ [cm ² /s]
			Model Bidispersyjny				Model Uniporowy			
1.	D-24	248	2,836E-04	2,244E-07	0,0141	0,0392	2,715E-04	0,011157	3,380E-08	1,560E-08
2.	D-25	280	1,923E-04	7,192E-07	0,7885	0,0682	1,793E-04	0,011157	2,232E-08	1,390E-08
3.	D-8	2683	1,365E-05	8,479E-04	0,0031	0,6968	1,025E-05	0,011157	1,276E-09	1,450E-09
4.	D-7	2839	1,841E-05	8,396E-04	0,0044	2,2815	9,288E-06	0,011157	1,156E-09	1,370E-09
5.	D-37	3265	3,471E-05	5,273E-06	0,4922	4,6148	6,841E-06	0,011157	8,515E-10	1,190E-09
6.	D-17	3382	3,671E-05	1,802E-05	0,2251	6,9017	7,556E-06	0,011157	9,406E-10	1,150E-09
7.	D-29	3873	5,471E-05	2,272E-05	0,1117	6,2155	6,356E-06	0,011157	7,911E-10	1,000E-09
8.	D-34	4061	3,725E-05	7,137E-06	0,3866	6,1462	5,991E-06	0,011157	7,457E-10	9,600E-10
9.	D-5	4339	1,921E-05	1,157E-05	0,3711	7,9156	6,354E-06	0,011157	7,909E-10	8,900E-10
10.	D-13	4555	3,198E-05	1,826E-05	0,1757	7,9779	5,617E-06	0,011157	6,992E-10	8,500E-10
11.	D-6	5397	1,330E-05	3,289E-03	0,0011	7,2988	5,088E-06	0,011157	6,333E-10	7,200E-10
12.	D-23	5670	1,486E-05	8,205E-04	0,0039	7,7398	4,792E-06	0,011157	5,965E-10	6,900E-10
13.	D-32	6191	1,765E-05	1,415E-05	0,1691	6,5510	4,311E-06	0,011157	5,366E-10	6,300E-10
14.	Cz. 97	6567	1,515E-05	6,367E-04	0,0034	6,0997	3,936E-06	0,011157	4,899E-10	5,900E-10
15.	D-9	6570	1,891E-05	5,140E-04	0,0041	7,0881	3,828E-06	0,011157	4,765E-10	5,900E-10
16.	D-21	6663	3,538E-05	2,732E-04	0,0101	13,2089	4,050E-06	0,011157	5,042E-10	5,800E-10
17.	D-11	7174	1,641E-05	6,726E-04	0,0036	8,7363	3,842E-06	0,011157	4,782E-10	5,400E-10
18.	D-4	8676	1,969E-05	7,551E-04	0,0028	12,1070	3,067E-06	0,011157	3,818E-10	4,500E-10
19.	D-28	11146	2,679E-05	9,286E-04	0,0023	26,1370	2,558E-06	0,011157	3,185E-10	3,500E-10
20.	Cz. 4032	11322	1,695E-05	1,970E-03	0,0011	33,0460	2,559E-06	0,011157	3,186E-10	3,400E-10
21.	D-18	13919	1,156E-05	6,199E-04	0,0021	11,9872	2,345E-06	0,011157	2,919E-10	2,800E-10
22.	D-22	14791	2,115E-05	2,197E-04	0,0064	20,3650	2,345E-06	0,011157	2,919E-10	2,600E-10
23.	Cz. 4006	18590	3,295E-05	1,237E-03	0,0011	38,9386	1,758E-06	0,011157	2,189E-10	2,100E-10

W celu lepszego zobrazowania efektywnego współczynnika dyfuzji D_e , wyniki tego parametru uzyskane ze wzoru Timofiejewa, oraz na podstawie przeprowadzonej procedury identyfikacji, przedstawiono w formie wykresu (rysunek 8.2). Jak wspomniano powyżej, próby zostały zestawione kolejno na podstawie malejącej kinetyki sorpcji metanu.



Rys. 8.2. Zestawienie efektywnego współczynnika dyfuzji D_e otrzymanego na podstawie modelowania matematycznego z modelu uniporowego oraz wzoru Timofiejewa w zależności od malejącej kinetyki sorpcji dla analizowanych próbek węgla kamiennego

Jak widać na rysunku 8.2, wartości efektywnego współczynnika dyfuzji otrzymane za pomocą wzoru Timofiejewa są wyższe dla przeważającej większości próbek. Trend zmian dla obydwu metod jest taki sam i wraz ze zmniejszaniem się kinetyki sorpcji metanu na węglu kamiennym, tj. zmniejszaniem się dynamiki zachodzenia tego procesu, efektywny współczynnik dyfuzji maleje. Jak wspomniano wcześniej, graniczną wartością przyjętą dla tego parametru jest $0,150e-08 \text{ cm}^2/\text{s}$, powyżej której mogą występować zmiany strukturalne w węglu, świadczące o możliwych zaburzeniach tektonicznych sprzyjających występowaniu zjawisk gazogeodynamicznych.

Model bidispersyjny nigdy wcześniej nie był stosowany do wyznaczania parametrów, które mogą być pomocne do lepszego rozpoznania skłonności pokładów węgla do występowania zjawisk gazogeodynamicznych. Na podstawie przeprowadzonych badań oraz analizy uzyskanych współczynników stwierdzono, że najwyższą wartość interpretacyjną pod tym kątem posiada parametr $\frac{\beta}{3\alpha}$ określający stosunek sorpcji przebiegającej

w mikro- i makroporach w równowadze. Kształtowanie się tego parametru bezwymiarowego w zależności od malejącej kinetyki sorpcji przedstawiono w formie wykresu na rysunku 8.3.



Rys. 8.3. Zestawienie bezwymiarowego parametru $\frac{\beta}{3\alpha}$ w zależności od malejącej kinetyki sorpcji dla analizowanych prób węgla kamiennego

Na podstawie analizy wyników przedstawionych w tabeli 8.1 oraz na rysunku 8.3 można wywnioskować, że wraz ze wzrostem parametru $\frac{\beta}{3\alpha}$ maleje kinetyka sorpcji metanu na węglu kamiennym. Może to być związane ze wzrostem udziału mikroporów w procesie sorpcji, w których przebiega ona wolniej. Dla prób węgla o niskiej zawartości parametru $\frac{\beta}{3\alpha}$ sorpcja prawdopodobnie przebiega w przewodzie w makroporach, co wiąże się z większą kinetyką. Niska wartość omawianego parametru może być również związana z możliwymi spękaniami w strukturze węgla, co świadczyć może o zmianach strukturalnych węgla lub po prostu o wysokiej kinetyce, co w obydwu przypadkach jest niekorzystne z perspektywy zjawisk gazogeodynamicznych. Sytuacja, w której pokład węgla jest wysoce nasycony metanem oraz charakteryzuje się dużą dyfuzyjnością, która może świadczyć o bliskości występowania zaburzeń tektonicznych, przy jednoczesnych innych niesprzyjających warunkach określonych przepisami (np. zwięzłość węgla f , wskaźnik intensywności desorpcji Δp), jest niekorzystna i pokład taki posiada skłonność do występowania zjawisk gazogeodynamicznych. Wyznaczony w wyniku opracowanej procedury identyfikacji dla modelu bidispersyjnego współczynnik $\frac{\beta}{3\alpha}$ jest zatem wartościowym parametrem dodatkowym, pomocnym podczas określania skłonności pokładów węgla do występowania zjawisk gazogeodynamicznych (charakterystycznych zmian strukturalnych węgla).

Na podstawie przeprowadzonej analizy, proponuje się, aby obydwa modele stosować zamiennie, w zależności od właściwości petrograficznych węgla. Dla węgla wysoko- i średniouwęglonych, w których występuje przewaga wityritu, oraz niskouwęglonych, pod warunkiem zdecydowanej przewagi wityritu nad inertynitem, może być wykorzystywany model uniporowy. Należy jednak zastosować procedurę identyfikacji oraz modelowanie w celu zweryfikowania dopasowania. W przypadku węgla charakteryzujących się strukturą o rozbudowanym systemie porów, w których proces sorpcji kontrolowany jest zarówno przez mikro- jak i makropory, oraz posiadających zróżnicowany skład macerałowy, należy stosować model bidispersyjny. Stopień uwęglenia oraz skład macerałowy nie mają większego wpływu na możliwość aplikacji modelu bidispersyjnego, który odnajduje dopasowanie dla wszystkich analizowanych prób węgla.

9. Opis opracowanej procedury badawczej

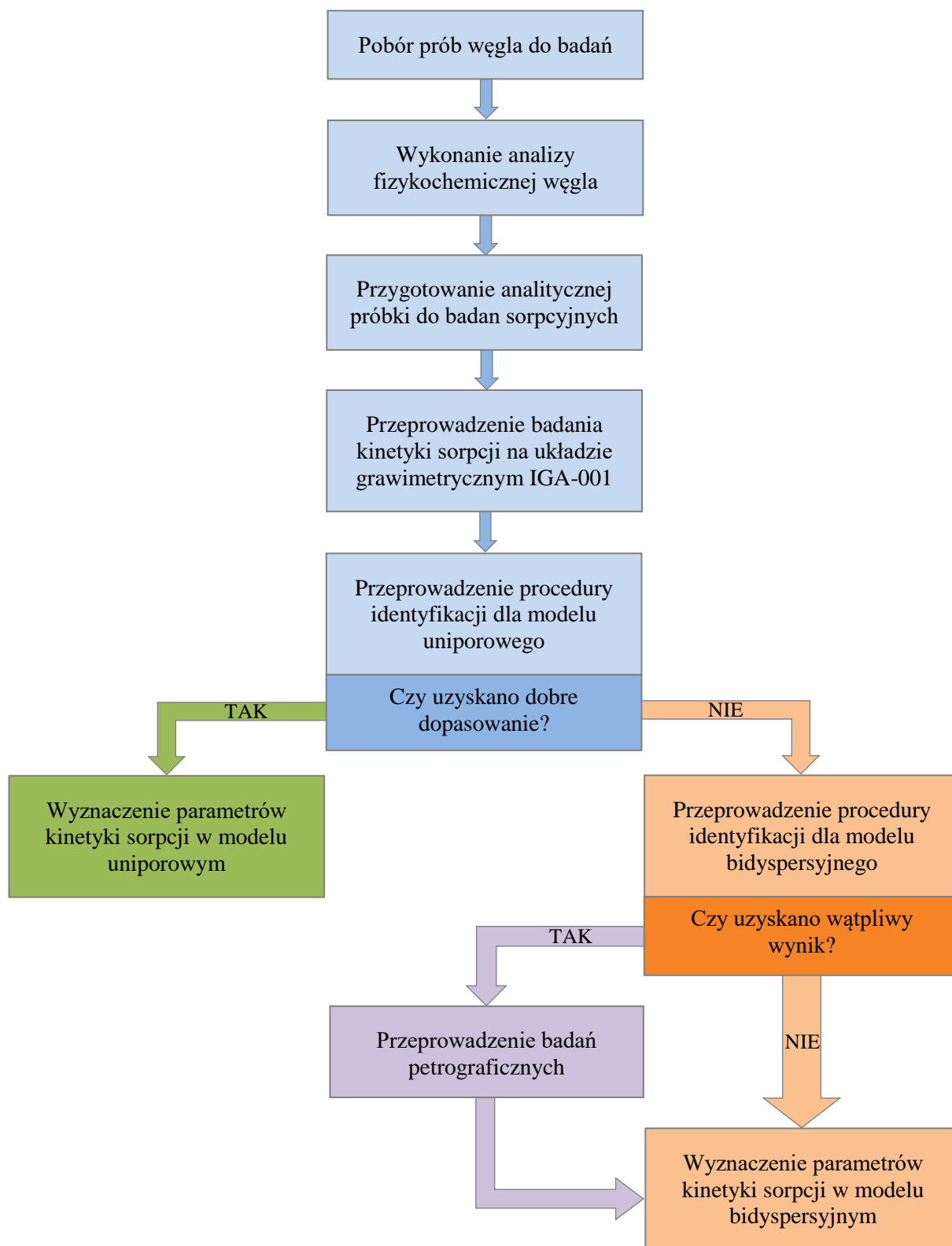
Na podstawie przeprowadzonych, w ramach pracy, badań oraz opracowanej procedury identyfikacji dla uniporowego i bidispersyjnego modelu sorpcji/dyfuzji, zaproponowano metodę, która umożliwi wyznaczenie parametrów pomocnych podczas określania predyspozycji pokładów węgla do występowania zjawisk gazogeodynamicznych. Parametry te określają dyfuzyjność oraz kinetykę sorpcji metanu w węglu kamiennym. Duża dyfuzyjność towarzyszy strefom zaburzeń tektonicznych (np. uskoki), które są niekorzystne pod kątem możliwości wystąpienia zjawisk gazogeodynamicznych. Kroki postępowania dla opracowanej procedury przedstawiono w formie schematu blokowego na rysunku 9.1. Parametrami wyznaczanymi w zależności od zastosowanego modelu sorpcji/dyfuzji są:

- Dla modelu uniporowego: dyfuzyjność $\frac{D_e}{R_z^2}$ oraz efektywny współczynnik dyfuzji D_e ,
- Dla modelu bidispersyjnego: efektywna dyfuzyjność mikroporów $\frac{D'_i}{R_i^2}$, efektywna dyfuzyjność makroporów $\frac{D'_a}{R_a^2}$, oraz parametry bezwymiarowe: α określający stosunek skali czasu procesów zachodzących w mikro- i makroporach oraz $\frac{\beta}{3\alpha}$ określający stosunek sorpcji w mikro- i makroporach w równowadze.

Opracowana procedura badawcza obejmuje postępowanie według następującego schematu:

1. Pobór prób węgla z rejonu potencjalnie zagrożonego możliwością wystąpienia zjawisk gazogeodynamicznych (próba bryłowa lub zwiercinowa).
2. Wykonanie analizy fizykochemicznej pobranej próbki węgla obejmującej oznaczenie: zawartość wilgoci higroskopijnej W_h , popiołu A , części lotnych V^{daf} , oraz gęstości rzeczywistej d_{rz} .
3. Przygotowanie w laboratorium jednorodnej, analitycznej próbki węgla do badań sorpcyjnych o masie 10 g, oraz klasie ziarnowej 0,2-0,25.
4. Przeprowadzenie badania kinetyki sorpcji metanu z wykorzystaniem grawimetrycznego systemu sorpcyjnego IGA-001.
5. Przeprowadzenie procedury identyfikacji dla modelu uniporowego. Jeśli dopasowanie rzeczywistego przebiegu sorpcji z przebiegiem modelowym jest satysfakcjonujące, a wartość błędu średniokwadratowego jest niska, zastosowanie modelu uniporowego jest wystarczające. Możliwe jest wyznaczenie odpowiednich parametrów określających przebieg kinetyki sorpcji.

6. Jeśli dopasowanie rzeczywistego przebiegu sorpcji z przebiegiem modelu uniporowego nie jest wystarczające, należy przeprowadzić procedurę identyfikacji, stosując model bidispersyjny.
7. Jeśli dopasowanie rzeczywistego przebiegu sorpcji z przebiegiem modelu bidispersyjnego jest widocznie lepsze niż dla modelu uniporowego, a wartość błędu średniokwadratowego MSE wyraźnie niższa, wyznacza się odpowiednie parametry w modelu bidispersyjnym określające przebieg kinetyki sorpcji.
8. W razie wystąpienia wątpliwości dotyczących poprawności dopasowania któregoś z modeli, zaleca się wykonanie badań petrograficznych, obejmujących określenie refleksyjności wityrynytu oraz składu macerałowego. Umożliwi to lepsze rozpoznanie węgla oraz potwierdzi poprawność aplikacji danego modelu.



Rys. 9.1. Schemat postępowania w opracowanej metodzie badawczej

10. Wnioski

Celem niniejszej rozprawy była ocena zakresu stosowania uniporowego i bidispersyjnego modelu do uzyskania wiedzy dotyczącej kinetyki sorpcji i dyfuzji metanu w strukturze węgla kamiennego.

Cel ten zrealizowano poprzez:

- przeprowadzenie badań laboratoryjnych obejmujących serię eksperymentów sorpcyjnych, określenie cech petrograficznych oraz wyznaczenie charakterystycznych parametrów dla 23 węgla pobranych z kopalń Górnośląskiego Zagłębia Węglowego,
- dopasowanie do rzeczywistych przebiegów kinetyki sorpcji metanu na węglu kamiennym przebiegów modelowych, przy zastosowaniu uniporowego oraz bidispersyjnego modelu,
- ocenę jakości dopasowania modeli matematycznych,
- wyznaczenie współczynników znajdujących się w rozwiązaniach matematycznych powyższych modeli, charakteryzujących przebieg sorpcji/dyfuzji w węglu.

W oparciu o analizę uzyskanych wyników sformułowano następujące wnioski:

1. Powszechnie stosowany *model uniporowy* nie daje zadowalającego dopasowania do rzeczywistych przebiegów sorpcji/dyfuzji metanu, w przypadku niektórych, badanych węgla. Jest to efekt zróżnicowania typów węgla kamiennego oraz jego rozbudowanej struktury porowej. Ze względu na to, nie jest możliwe precyzyjne opisanie kinetyki sorpcji metanu w węglu w sposób uniwersalny, na podstawie uproszczonych wzorów, nieuwzględniających zmienności jego budowy petrograficznej oraz średnicy porów (mikropory i makropory).

Charakterystyka oraz przyczyny braku uniwersalności modelu uniporowego:

- Model ten zakłada, że matryca węglowa jest homogeniczna i składa się wyłącznie z jednego rodzaju porów, w których procesy sorpcji i dyfuzji przebiegają z taką samą szybkością. Aby możliwe było jego praktyczne zastosowanie, wymagane jest przyjęcie szeregu założeń i uproszczeń.
- Analiza dyfuzyjności $\frac{D_e}{R_z^2}$ dla modelu uniporowego, która określa szybkość przebiegu procesów sorpcji i dyfuzji w węglu kamiennym (jej kinetykę), zależna jest od jego cech petrograficznych. Wzrost stopnia uwęglenia wpływa na obniżenie stosunku $\frac{D_e}{R_z^2}$.

co odpowiada niższej kinetyce sorpcji metanu na węglu kamiennym. Analizowane węgle cechują się zmiennością składu macerałowego, co przekłada się również na przebieg i tempo opisywanego zjawiska.

- Wartości efektywnego współczynnika dyfuzji D_e , otrzymane w wyniku przeprowadzonego modelowania, różniły się nieco od tych uzyskanych na podstawie obliczeń ze wzoru Timofiejewa. W większości, wartości D_e uzyskane w wyniku modelowania były niższe od tych uzyskanych poprzez obliczenia. Stwierdzono, że w celu prawidłowego określenia efektywnego współczynnika dyfuzji D_e , który w sposób wiarygodny oddawał będzie rzeczywiste warunki zachodzenia procesu sorpcji danej próbki węgla, należy przeprowadzić modelowanie matematyczne oraz dopasowanie danego przebiegu modelowego do rzeczywistego przebiegu sorpcji.
2. Wprowadzony w ramach pracy *model bidispersyjny* pozwala na uzyskanie lepszej zgodności dopasowania z rzeczywistymi przebiegami kinetyki sorpcji dla znacznie szerszej grupy węgla.

Charakterystyka i korzyści ze stosowania modelu bidispersyjnego:

- Model ten zakłada, że matryca węglowa składa się z układu mikro- i makroporów opisywanych odpowiednio przez współczynniki dyfuzji D_i i D_a . Przy rozpatrywaniu struktury węgla jako struktury bidispersyjnej, procesy dyfuzji i sorpcji gazów należy rozpatrywać symultanicznie w mikro- i makroporach, jako zachodzące konkurencyjnie.
- Dopasowanie przebiegu modelu bidispersyjnego do danych eksperymentalnych, dla wszystkich analizowanych prób węgla, dało bardzo dobre wyniki, niezależnie od stopnia uwęglenia oraz składu macerałowego.
- Dla węgla, wśród których uzyskuje się wartości parametru α bliskie 0, za procesy transportu gazu odpowiadają w przewodzie mikropory, natomiast dla wartości przekraczających wartość 1, procesy transportu gazu zachodzą głównie w makroporach.
- Stwierdzono, że współczynnik $\frac{\beta}{3\alpha}$ jest pomocnym wyznacznikiem określającym stosunek transportu gazu w obszarze mikro- i makroporów. Jest związany również ze stopniem uwęglenia oraz składem macerałowym. Wyższe wartości współczynnika $\frac{\beta}{3\alpha}$ świadczą o przewadze procesu sorpcji w mikroporach, co związane jest

ze zwiększoną zawartością wityrynit. Wartości niższe, dążące do 0, świadczą o przewadze zachodzenia procesu sorpcji w makroporach, co jest charakterystyczne dla niskouwęglonych węgli ubogich w wityrynit.

- Wraz ze wzrostem parametru $\frac{\beta}{3\alpha}$ maleje kinetyka sorpcji metanu na węglu kamiennym. Związane jest to ze wzrostem udziału mikroporów w procesie sorpcji, w których przebiega ona z mniejszą szybkością. Dla prób węgla o niskiej wartości parametru $\frac{\beta}{3\alpha}$ sorpcja przebiega w przewadze w makroporach, co wiąże się z większą kinetyką.
3. Uzyskane w ramach pracy informacje, nie tylko wzbogacają teoretyczną wiedzę na temat zagadnień modeli uniporowego oraz bidispersyjnego, ale także dają możliwość uzyskania lepiej dopasowanych opisów zjawisk sorpcji i dyfuzji w węglu kamiennym. W szczególności, przy pomocy modelu bidispersyjnego można uzyskać dobrze skorelowane wyniki dla węgla o zróżnicowanych cechach petrograficznych.
 4. *Zaproponowano, aby obydwie modele stosować zamiennie, w zależności od struktury oraz składu petrograficznego węgla.* Dla węgla wysokouwęglonych, średniouwęglonych, w których występuje przewaga wityrynit, oraz niskouwęglonych, pod warunkiem zdecydowanej przewagi wityrynit nad inertynitem, **może być stosowany model uniporowy**, należy jednak przeprowadzić modelowanie w celu zweryfikowania dopasowania. W przypadku węgla, w których proces sorpcji kontrolowany jest zarówno przez mikro- jak i makropory, oraz posiadających zróżnicowany skład macerałowy, **należy stosować model bidispersyjny**. Stopień uwęglenia oraz skład macerałowy nie mają wpływu na możliwość aplikacji modelu bidispersyjnego, który odnajduje dopasowanie dla wszystkich analizowanych prób węgla.
 5. Współczynnik dyfuzji pełni pomocniczą funkcję w ocenie bezpieczeństwa w kopalniach węgla kamiennego, w szczególności w przypadku zagrożenia związanego z wyrzutem gazów i skał. Wprowadzenie modelu bidispersyjnego, który lepiej dopasowuje się do niektórych rzeczywistych przebiegów sorpcji, otwiera możliwość poszukiwania nowych kryteriów oceny bezpieczeństwa w oparciu o występujące w nim współczynniki α , $\frac{\beta}{3\alpha}$. Określenie tych współczynników dostarcza nowych, cennych informacji o strukturze węgla, co może znaleźć zastosowanie przy ocenie predyspozycji pokładów węgla do występowania zjawisk gazogeodynamicznych.

Bibliografia

1. Baran P., Rogozińska J., Zarębska K., Porada S. 2014. *Analiza układu węgiel kamienny-gaz pod kątem intensyfikacji wydobycia metanu z użyciem ditlenku węgla*. Przemysł Chemiczny, **93**, 12, 2008-2012.
2. Barrer R. M., 1963. *Diffusion in porous media*. Applied Materials Research, **2**, 129.
3. Berens A.R., Hopfenberg H.B., 1978. *Diffusion and relaxation in glassy polymer powders: 2. Separation of diffusion and relaxation parameters*. Polymer, **19**, 5, 489-496.
4. Biliński M., Hryciuk A., Laskowski M., Mirek A., 2015. *Zagrożenie wyrzutami w KGHM „Polska Miedź” S.A. O/ZG „Rudna” – stan po czterech latach od wyrzutu*. Bezpieczeństwo Pracy i Ochrona Środowiska w Górnictwie, **1**, 24-28.
5. Brzeżański M., Czerski G., Fedorczyk-Cisak M., Filipowicz M., Goryl W., Jastrzębski P., Janus R., Kogut K., Kotyza J., Kozak E., Luboń W., Pełka G., Romańska – Zapala A., Sornek K., Sowiżdżał A., Szubel M., Zyśk J., 2017. *Skrypt z zakresu energetyki, ochrony powietrza i emisji z pojazdów*. Wydział Energetyki i Paliw Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie.
6. Bukowska M., Senetra U., Wadas M., 2012. *Chronostratigraphic and Depth Variability of Porosity and Strength of Hard Coals in the Upper Silesian Basin*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, **28**, 4, 151-166.
7. Busch A., Gensterblum Y., Krooss B.M., 2003. *Methane and CO₂ sorption and desorption measurements on dry Argonne Premium Coals: Pure components and mixtures*. International Journal of Coal Geology, **55**, 205-224.
8. Busch A., Gensterblum Y., 2011. *CBM and CO₂-ECBM related sorption processes in coal: A review*. International Journal of Coal Geology, **87**, 48-71.
9. Busch A., Gensterblum Y., Krooss B.M., Littke R., 2004. *Methane and carbon dioxide adsorption-diffusion experiments on coal: upscaling and modeling*. International Journal of Coal Geology, **60**, 151-168.
10. Busch A., Gensterblum Y., Krooss, B.M., 2007. *High-pressure sorption of nitrogen, carbon dioxide, and their mixtures on Argonne Premium Coals*. Energy and Fuels, **21**, 3, 1640-1645.
11. Bustin R.M., Clarkson C.R., 1998. *Geological Controls on coalbed methane reservoir capacity and gas content*. International Journal of Coal Geology, **38**, 3-26.
12. Byrd R.H., Gilbert J.C., Nocedal J., 2000. *A Trust Region Method Based on Interior Point Techniques for Nonlinear Programming*. Mathematical Programming, **89**(1), 149-185.
13. Byrd R.H., Hribar M.E., Nocedal J., 1999. *An Interior Point Algorithm for Large-Scale Nonlinear Programming*. SIAM Journal on Optimization, **9**(4), 877-900.
14. Ceglarska-Stefańska G., Nodzeński A., Hołda S., 2007. *Badania układu węgiel-gaz w aspekcie pozyskiwania metanu i sekwestracji CO₂*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, **23**, 3, 51-59.

15. Ceglarska-Stefańska G., Zarębska K., Wolszczak J., 2008. *Sorption of pure components and mixtures CO₂ and CH₄ on hard coals*. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, **24**, 4/1, 123-131
16. Chaback J.J., Morgan W.D., Yee D., 1996. *Sorption of nitrogen, methane, carbon dioxide and their mixtures on bituminous coals at in-situ conditions*. *Fluid Phase Equilibria*, **117**, 289-296.
17. 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*. Praca doktorska, The University of British Columbia, Vancouver, Canada.
18. 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. 2. Adsorption rate modeling*. *Fuel*, **78**, 1345-1362.
19. 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. Isotherms and pore volume distributions*. *Fuel*, **78**, 1333-1344.
20. 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.
21. Collins R.E., 1991. *New theory for gas adsorption and transport in coal*. *International Coalbed Methane Symposium University of Alabama, Tuscaloosa*, 425–431.
22. Crank J., 1948. *Diffusion problem in which the amount of diffusing substance is finite. II. Diffusion with nonlinear absorption*. *Philosophical Magazine*, **39**, 140–149.
23. Crank J., *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed. Oxford University Press, London, 1975.
24. Crosdale P.J., Beamish B.B., Valix M., 1998. *Coalbed methane sorption related to coal composition*. *International Journal of Coal Geology*, **35**, 147-158.
25. Cui X.J., Bustin R.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.
26. Czapliński A., Gustkiewicz J., 1990. *Sorpcyjne naprężenia i odkształcenia w węglu. (w:) „Górotwór jako ośrodek wielofazowy. Wyrzuty skalno-gazowe. T. II”*, J. Litwiniszyn (red.), Wydawnictwo AGH, Kraków.
27. Czapliński A., Lasoń M., 1965. *Sorpcja dwutlenku węgla przy wysokich ciśnieniach na węglach kamiennych o różnym stopniu metamorfizmu*. *Archiwum Górnictwa*, **10**, 53.
28. Czerw K., A Ćwik, Baran P., Zarębska K., 2016. *Kinetics of methane and carbon dioxide sorption and sorption-induced expansion of coal – kinetic equations assessment*. *E3S Web of Conferences*, **10**, 00012, 1-7.
29. Dake L.P., 1978. *Fundamentals of Reservoir Engineering*. Elsevier, *Developments in Petroleum Science*, 8, Amsterdam.
30. Dang W., Zhang J., Wei X., Tang X., Wang Ch., Chen Q., Lei Y., 2017. *Methane Adsorption Rate and Diffusion Characteristics in Marine Shale Samples from Yangtze Platform, South China*. *Energies*, **10**, 626, 1-23.
31. Darcy H., 1856. *Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon*. V. Dalmont, Biblioteka Publiczna w Lyonie.

32. Dreger M., 2019. *Methane emissions in selected hard-coal mines of the Upper Silesian Coal Basin in 1997-2016*. *Geology, Geophysics & Environment*, **45**(2), 121-132.
33. Dulias R., 2016. *The Impact of Mining on the Landscape – A Study of the Upper Silesian Coal Basin in Poland*. Springer, Switzerland.
34. Dutka B., Kudasik M., Topolnicki J., Wierzbicki M., 2009a. *Komora do badań wpływu obciążeń mechanicznych na właściwości sorbentu*, *Prace Instytutu Mechaniki Górotworu PAN*, **11**, 1-4, 15-20.
35. Dutka B., Walaszczyk J., Wierzbicki M., 2009b. *Określenie ciśnienia złożowego metanu na podstawie pomiarów metanonośności oraz badań sorpcyjnych węgla na przykładzie KWK „Krupiński”*. *Górnictwo i Geoinżynieria*, **33**, 1, 145-152.
36. Fitzgerald J.E., Pan Z., Sudibandriyo M., Robinson J.R.L., Gasem K.A.M., Reeves S., 2005. *Adsorption of methane, nitrogen, carbon dioxide and their mixtures on wet Tiffany coal*. *Fuel*, **84**, 18, 2351–2363.
37. Frączek R., 2006. *Rozpoznanie i Zwalczanie Zagrożenia Wyrzutami Gazów i Skał w Kopalniach Węgla Kamiennego*. Wyd. Kat. Elektr. i Aut. Górn. Pol. Śląskiej, Gliwice.
38. Frączek R., 2007. *Ocena parametrów wyrzutów gazów i skał w kopalniach węgla kamiennego Górnośląskiego Zagłębia Węglowego*. *Przegląd Górniczy*, **63**, 6, 14-21.
39. Gabzdyl W., 1994. *Geology of Coal Deposits: deposits of the World*. Polish Agency for Ecological, Poland, Warsaw.
40. Gasem K.A.M., Sudibandriyo M., Fitzgerald J.E., Pan Z., Robinson Jr. R.L., 2002. *Measurement and modelling of gas adsorption on selected coals*. Proceedings of the AICHE Spring National Meeting, New Orleans, Louisiana.
41. Gawor M., 1993. *Sorpcja i dyfuzja gazów*, *Archiwum Górnictwa*, **38**, 3, 217-261.
42. Geoportal. *Węgiel kamienny. Informacje ogólne i występowanie*: http://geoportal.pgi.gov.pl/surowce/energetyczne/wegiel_kamienny, dostęp dnia 26.01.2022 r.
43. Godyń K., 2016. *Structurally altered hard coal in the areas of tectonic disturbances— An initial attempt at classification*. *Archives of Mining Sciences*, **61**, 677–694.
44. Godyń K., Dutka B., 2017. *Wpływ zawartości grup macerałów na wybrane parametry sorpcyjne w średnio uwęglonych próbkach węgla z południowej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego*. *Prace Instytutu Mechaniki Górotworu PAN*, **19**, 3, 37-45.
45. Godyń K., Dutka B., 2018. *The impact of the degree of coalification on the sorption capacity of coals from the Zofiówka Monocline*. *Archives of Mining Sciences*, **63**, 3, 727-746.
46. Godyń K., Dutka B., 2021. *Sorption and Micro-Scale Strength Properties of Coals susceptible to Outburst Caused by Changes in Degree of Coalification*. *Materials*, **14** (19), 5807, 1-20.
47. Godyń K., Kozusnikova A., 2019. *Microhardness of Coal from Near-Fault Zones in Coal Seams Threatened with Gas-Geodynamic Phenomena, Upper Silesian Coal Basin, Poland*. *Energies*, **12**(9), 1756.
48. Godyń K., Młynarczyk M., Wierzbicki M., 2009. *Analizy struktur węgla oraz skał w oparciu o wyniki ilościowych badań mikroskopowych, ze szczególnym uwzględnieniem metod fluorescencyjnych*. *Prace Instytutu Mechaniki Górotworu PAN*, **11**, 1-4, 55-61.

49. Gray I., 1987. *Reservoir engineering in coal seams: part 1. The physical process of gas storage and movement in coal seams*. SPE Reservoir Engineering, **2**, 1, 28–34.
50. Hall F.E., Zhou C., Gasem K.A.M., Robinson Jr. R.L., 1994. *Adsorption of pure methane, nitrogen and carbon dioxide and their binary mixtures on wet Fruitland coals*. Society of Petroleum Engineers, **29194**, 329–344.
51. Harpalani S., Chen G., 1997. *Influence of gas production induced volumetric strain on permeability of coal*, Geotechnical and Geological Engineering, **15**, 4, 303–325.
52. Harpalani S., Prusty B.K., Dutta, P., 2006. *Methane/CO₂ Sorption Modeling for Coalbed Methane Production and CO₂ Sequestration*. Energy and Fuels, **20**, 1591-1599
53. Harpalani S., Schraufnagel R.A., 1990a. *Measurement of parameters impacting methane recovery from coal seams*. Int. J. Min. Geol. Eng. **8**, 369-384.
54. 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.
55. Hobler T., 1976. *Dyfuzyjny ruch masy i absorbera*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa.
56. IUPAC, 1982. *Manual of symbols and terminology. Appendix 2, Part 1, Colloid and surface chemistry*. Pure and Applied Chemistry, **52**, 2201.
57. Jian X., Guan P., Zhang W., 2012. *Carbon dioxide sorption and diffusion in coals: Experimental investigation and modeling*. Sci. China Earth Sci., **55**, 633–643.
58. Jureczka J., Ignatowicz A., Zdanowski A., 2019. *Polskie zagłębia węgla kamiennego – zarys historii badań Państwowego Instytutu Geologicznego*. Przegląd Geologiczny, **67**, 578–583.
59. Kania M., Janiga M., 2018. *Wpływ wykształcenia litofacjalnego na ilość i skład molekularny gazu desorbowanego i resztkowego*. Nafta-Gaz, **12**, 884-893.
60. Karbownik M., Krawczyk J., Godyń K., Schlieter T., Ščučka J., 2021. *Analysis of the Influence of Coal Petrography on the Proper Application of the Unipore and Bidisperse Models of Methane Diffusion*. Energies, **14(24)**, 8495.
61. Karbownik M., Krawczyk J., Schlieter T., 2020. *The Unipore and Bidisperse Diffusion Models for Methane in Hard Coal Solid Structures Related to the Conditions in the Upper Silesian Coal Basin*. Archives of Mining Sciences. **65**, 3, 591-603.
62. Karge H., Weitkamp J., Ruthven D., 2008. *Fundamentals of adsorption equilibrium and kinetics in microporous solids, adsorption and diffusion. Molecular Sieves-Science and Technology*, Springer Berlin/ Heidelberg, 1-43.
63. Kawęcka J., 1988. *Kinetyka sorpcji i dyfuzji. [w:] Sorpcja gazów i par a własności polskich węgla kamiennych jako układów dyspersyjnych, cz. I*, Kraków, Zesz. Nauk. AGH, Chemia, **8**, 115-141.
64. Keshavarz A., Sakurovs R., Grigore M., Sayyafzadeh M., 2017. *Effect of maceral composition and coal rank on gas diffusion in Australian coals*. International Journal of Coal Geology, **173**, 65-75.
65. Kędzior S., 2015. *Methane contents and coal-rank variability in the Upper Silesian Coal Basin, Poland*. International Journal of Coal Geology, **139**, 152-164.
66. Kędzior S., Dreger M., 2019. *Methane occurrence, emissions and hazards in the Upper Silesian Coal Basin, Poland*. International Journal of Coal Geology, **211**, 103226.

67. 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, 125-138.
68. 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, 139-155.
69. King, G.R., 1985. *Numerical Simulation of the Simultaneous Flow of Methane and Water through Dual Porosity Coal Seams during the Degasification Process*. Rozprawa doktorska, Pennsylvania State University.
70. Klika Z., Serenčíšová J., Kožušníková A., Kolomazník I., Študentová S., Vontorová J., 2014. *Multivariate statistical assessment of coal properties*. Fuel Processing Technology, **128**, 119-127.
71. Kotas A., 1994. *Coalbed methane potential of the Upper Silesian Coal Basin, Poland*. Prace Państwowego Instytutu Geologicznego CXLII0866-9465 Polski Instytut Geologiczny, Warszawa.
72. Kozłowski B., Polak Z., Prokop P., 2014. *Wyrzuty Gazów i Skał*. Wydawnictwo Śląsk, Katowice.
73. Krause E., 2007. *Wpływ uwarunkowań geologicznych i gazowych na kształtowanie się zagrożenia wyrzutami gazów i skał w Górnośląskim Zagłębiu Węglowym*. Prace Naukowe GIG Górnictwo i Środowisko, **2**, 65-74.
74. Krause E., Smoliński A., 2005. *Analiza i ocean parametrów kształtujących zagrożenie metanowe w rejonach ścian*. Journal of Sustainable Mining, **12**, 1, 13–19.
75. Krause E., Wierzbinski K., 2006. *Badania kinetyki sorpcji węgla z pokładów zagrożonych wyrzutami metanu i skał [Tests of sorption kinetics in coals of seams under methane and rock outburst hazard]*. XIII Międzynarodowa Konferencja Naukowo–Techniczna. Górnicze Zagrożenia Naturalne. Głębokość eksploatacji a zagrożenia górnicze. Ustroń.
76. Krawczyk J., 2010. *Symulacja komputerowa zaburzeń przepływu w rejonie ściany wywołanych wyrzutem metanu i skał lub uszkodzeniem urządzeń wentylacyjnych*. Przegląd Górniczy, **5**, 1050, 17-23.
77. Krooss B.M., Bergen F., Gensterblum Y., Siemons N., Oagnier H.J.M., David P., 2002. *High-pressure methane and carbon dioxide adsorption on dry and moisture-equilibrated Pennsylvanian coals*. International Journal of Coal Geology, **51**, 2, 69-92.
78. Kudasik M., 2012. *Sorpcjomat krokowy – nowatorska aparatura do pomiarów sorpcyjnych w warunkach stałego ciśnienia gazu*. Prace Instytutu Mechaniki Górotworu PAN, **14**, 1-4, 33-43.
79. Kuśnierczyk J., 2011. *Badanie procesów dyfuzji i rozpuszczania się gazu ziemnego w strefie kontaktu z ropą naftową*. Nafta-Gaz, **2**, 120-124.
80. Lasoń M., 1988. *Powierzchnia właściwa materiałów porowatych*, Archives of Mining Sciences, **33**, 4, 475–497.
81. 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.*

82. Lasoń M., Nessler-Wrobel A., Czepirski L., Hołda S., 1987a. *Zagadnienie analitycznego opisu wysokociśnieniowych izoterm sorpcji CO₂ na węglach kamiennych. Izosteryczne ciepło sorpcji*. Zeszyty Naukowe AGH, Chemia, **4**, 1124.
83. Lasoń M., Nodzeński A., Chudzik W., 1987b. *Kinetyka desorpcji metanu z węgla kamiennych pochodzących z kopalń węgierskich (opracowanie)*. Sprawozdanie roczne z prac w temacie: Badania kinetyki desorpcji CO₂ z węgla kamiennych, s. 39. Program CPBP 03.06.1987 r.
84. Laxminarayana C., Crosdale P.J., 1999. *Role of coal type and rank on methane sorption characteristics of Bowen Basin, Australia coals*. International Journal of Coal Geology, **40**, 309-325.
85. Lehmann E.L., Casella, George, 1998. *Theory of Point Estimation* (2nd ed.). Nowy Jork, Springer.
86. Li Ch., Nie Y., Tian J., Zhao Y., Zhang X., 2019. *The Impact of Equilibrium Gas Pressure and Coal Particle Size on Gas Dynamic Diffusion in Coal*. Processes, **7**, 571, 1-21.
87. Li D., Liu Q., Weniger P., Gensterblum Y., Busch A., Krooss B.M., 2010. *High-pressure sorption isotherms and sorption kinetics of CH₄ and CO₂ on coals*. Fuel, **89**, 3, 569-580.
88. Majcherczyk T., Jakubów A., 2007. *Zagrożenia gazodynamiczne w kopalniach Jastrzębskiej Spółki Węglowej S.A.* Górnictwo i Geoinżynieria, **31**, 3/1, 371-384.
89. Marecka A., Mianowski A., 1998. *Kinetics of CO₂ and CH₄ sorption on high rank coal at ambient temperatures*, Fuel, **77**, 14, 1691-1696.
90. Mastalerz M., Gluskoter H., Rupp, J., 2004. *Carbon dioxide and methane sorption in high volatile bituminous coals from Indiana, USA*. International Journal of Coal Geology, **60**, 43-55.
91. MathWorks:
<https://www.mathworks.com/help/optim/ug/fmincon.html?fbclid=IwAR3eAEs4qFWETHHk3gG60WRu21zWJefMJI0H7FJLQ5V0mYHNerQlknSfneY>, dostęp dnia 05.03.2022 r.
92. Mianowski A., Marecka A., 2009. *The isokinetic effect as related to the activation energy for the gases diffusion in coal at ambient temperatures*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **96**, 285–292.
93. Milewska-Duda J., 1993. *The coal – sorbate system in the light of the theory of polymer solutions*. Fuel, **72**, 419-425.
94. Nodzenski A., 1998. *Sorption and desorption of gases (CH₄, CO₂) on hard coal and active carbon at elevated pressures*. Fuel, **77**, 11, 1243-1246.
95. Norma ASTM: D 4525-90: 2001 Standard Test Method for Permeability of Rocks by Flowing Air.
96. Norma branżowa BN-77/8704-13: 1978 Węgiel kamienny – Oznaczanie wskaźnika zwięzłości metodą tłuczenia.
97. Olajossy A., 1993. *Zagrożenie wyrzutami gazów i skał, jego ocena oraz aktywne metody zwalczania*. Wydawnictwo AGH, Kraków.
98. Ozdemir E., Morsi B.I., Schroeder K., 2003. *Importance of volume effects to adsorption isotherms of carbon dioxide on coals*. Langmuir, **19**, 9764–9773.

99. Ozdemir, E., Morsi, B.I., Schroeder, K., 2004. *CO₂ adsorption capacity of Argonne Premium Coals*. Fuel, **83**, 1085–1094.
100. Pan Z., Connell L.D., Camilleri M., Connelly L., 2010. *Effects of matrix moisture on gas diffusion and flow in coal*. Fuel, **89**, 3207-3217.
101. Patyńska R., Kidybiński A., 2008. *Modelowanie zjawisk gazogeodynamicznych w pokładach jednorodnych i z uskokiem*. Górnictwo i geoinżynieria, **32**, 1, 273 – 284.
102. Pillalamarry M., Harpalani S., Liu S., 2011. *Gas diffusion behavior of coal and its impact on production from coalbed methane reservoirs*, International Journal of Coal Geology, **86**, 4, 342–348.
103. Polska norma PN-G-04511:1980 Paliwa stałe – Oznaczanie zawartości wilgoci.
104. Polska norma PN-G-04516:1998 Paliwa stałe – Oznaczanie zawartości części lotnych metodą wagową.
105. Polska norma PN-G-04567:1996 Węgiel kamienny – Oznaczanie wskaźnika intensywności desorpcji gazów.
106. Polska norma PN-G-44200: 2013-10 Górnictwo – Oznaczanie metanonośności w pokładach węgla kamiennego – Metoda zwiercinowa.
107. Polska norma PN-ISO 1171:2002 Paliwa stałe. Oznaczanie popiołu.
108. Polska norma PN-ISO 7404-2:2005 Metody analizy petrograficznej węgla kamiennego (bitumicznego) i antracytu – Część 2: Metoda przygotowania próbek węgla.
109. Polska norma PN-ISO 7404-3:2001 Metody analizy petrograficznej węgla kamiennego (bitumicznego) i antracytu – Metoda oznaczania składu grup macerałów.
110. Polska norma PN-ISO 7404-5:2001 Metody analizy petrograficznej węgla kamiennego (bitumicznego) i antracytu – Część 5: Metoda mikroskopowa oznaczania refleksyjności wityrynit.
111. Pone J.D.N., Halleck P.M., Mathews J.P., 2009. *Sorption capacity and sorption kinetic measurements of CO₂ and CH₄ in confined and unconfined bituminous coal*. Energy Fuels, **23**, 4688–4695.
112. Prinz D., Pyckhout-Hintzen W., Krooss B.M., Littke R., 2001. *Investigations on the Micro- and Mesoporous Structure of Coals of Varying Rank: A Combined Small Angle Neutron Scattering (SANS) and Gas Adsorption Experiments Study*. International CBM Symposium, Tuscaloosa.
113. Probierz K., 2012. *Petrologia Węgla w Rozpoznawaniu Węgla Koksowych Rejonu Jastrzębia*. Górnictwo i Geologia, **7**, 3, 87-117.
114. Reeves S., Gonzalez R., Gasem K.A.M. Fitzgerald J.E., Pan Z., Sudibandriyo M., Robinson Jr. R.L., 2005. *Measurement and prediction of single- and multicomponent methane, carbon dioxide and nitrogen isotherms for U.S. coals*. ICBM Symposium Tuscaloosa, Tuscaloosa, Alabama.
115. Roberts P.V., York R., 1967. *Adsorption of Normal Paraffins from Binary Liquid Solutions by 5A Molecular Sieve*. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **6**, 516-525.
116. Rozporządzenie Ministra Energii z dnia 23 listopada 2016 r. w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących prowadzenia ruchu podziemnych zakładów górniczych na podstawie art. 120 ust. 1 ustawy z dnia 9 czerwca 2011 r. – Prawo geologiczne i górnicze (Dz. U. z 2016 r. poz. 1131 i 1991 oraz z 2017 r. poz. 60, 202 i 1089).

117. Rozporządzenie Ministra Energii z dnia 23 listopada 2016 r. w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących prowadzenia ruchu podziemnych zakładów górniczych, na podstawie art. 120 ust. 1 ustawy z dnia 9 czerwca 2011 r. – Prawo geologiczne i górnicze (Dz. U. z 2016 r. poz. 1131 i 1991 oraz z 2017 r. poz. 60, 202 i 1089).
118. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 29 stycznia 2013 r. w sprawie zagrożeń naturalnych w zakładach górniczych na podstawie art. 118 ust. 4 ustawy z dnia 9 czerwca 2011 r. – Prawo geologiczne i górnicze (Dz. U. Nr 163, poz. 981 oraz z 2013 r. poz. 21).
119. Ruckenstein E., Vaidyanathan A.S., Youngquist G.R., 1971. *Sorption by solids with bidisperse pore structure*. Chemical Engineering Science, **26**, 1305-1318.
120. Shi J.Q., Durucan S., 2003. *A bidisperse pore diffusion model for methane displacement desorption in coal by CO₂ injection*. Fuel, **82**, 1219–1229.
121. Siemons N., Busch A., 2007. *Measurement and interpretation of supercritical CO₂ sorption on various coals*. International Journal of Coal Geology, **69**, 4, 229-242.
122. Siemons N., Wolf K.H.A.A., Bruining J., 2007. *Interpretation of carbon dioxide diffusion behavior in coals*. International Journal of Coal Geology, **72**, 315–324.
123. Skoczylas N., Topolnicki J., 2016. *The coal-gas system – the effective diffusion Coefficient*. International Journal of Oil, Gas and Coal Technology, **12**, 4, 412-424.
124. Skoczylas N., Wierzbicki M., 2015. *Uwalnianie metanu z prób węglowych – fizyka zjawiska i metoda pomiarowa*. Prace Instytutu Mechaniki Górotworu PAN, **17**, 1-2, 81-86.
125. Stach E., Mackowsky M.Th., Teichmuller M., Taylor G.H., Chandra D., Teichmuller R., 1982. *Stach's Textbook of Coal Petrology*. Gebruder Borntraeger, Berlin/Stuttgart, Germany.
126. Staib G., Sakurovs R., Gray E.M.A., 2013. *A pressure and concentration dependence of CO₂ diffusion in two Australian bituminous coals*. International Journal of Coal Geology, **116-117**, 106-116.
127. Staib G., Sakurovs R., Gray E.M.A., 2015. *Dispersive diffusion of gases in coals. Part I: Model development*. Fuel, **143**, 612-619.
128. Sudibandriyo M., Pan Z., Fitzgerald J.E., Robinson Jr. R.L., Gasem K.A.M., 2003. *Adsorption of methane, nitrogen, carbon dioxide, and their binary mixtures on dry activated carbon at 318.2 K and pressures up to 13.6 MPa*. Langmuir, **19**, 13, 5323–5331.
129. Švábová M., Weishauptová Z., Pribyl O., 2012. *The effect of moisture on the sorption process of CO₂ on coal*. Fuel, **92**, 187–196.
130. Szlązak J., 2013. *Wpływ Zagrożeń Naturalnych na Bezpieczeństwo Pracy w Kopalniach*. Górnictwo i Geologia, **8**, 1, 113-123.
131. Szlązak J., 2013. *Wpływa zagrożeń naturalnych na bezpieczeństwo pracy w kopalniach*. Górnictwo i Geologia, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, **8**, 1, 113-123.
132. Thorstenson D.C., Pollock D.W., 1989. *Gas transport in unsaturated porous media: the adequacy of Fick's Law*. Reviews Geophysics, **27**, 61–78.
133. Timofiejew D.P., 1967. *Adsorptionsskinetik*. Lipsk VEB.

134. Topolnicki J., 1999. *Wyrzuty skalno-gazowe w świetle badań laboratoryjnych i modelowych*. Rozprawa habilitacyjna, Inst. Gospod. Surowcami Mineralnymi PAN, Kraków.
135. Topolnicki J., Sobczyk J., 2006. *Analiza niektórych zjawisk zachodzących w trakcie nieustalonego transportu gazu sorbującego poprzez ośrodek węglowy*. Prace Instytutu Mechaniki Górnotworu PAN, **8**, 1-4, 177-191.
136. Waltz R.A., Morales J.L., Nocedal J., Orban D., 2006. *An interior algorithm for nonlinear optimization that combines line search and trust region steps*. Mathematical Programming, **107(3)**, 391–408.
137. Wang G.D., Ren T., Qi Q.X., Zhang L., Liu Q.Q., 2017. *Prediction of Coalbed Methane (CBM) Production Considering Bidisperse Diffusion: Model Development, Experimental Test, and Numerical Simulation*. Energy Fuels, **31**, 5785-5797.
138. Warren J.E., Root P.J., 1963. *The behavior of naturally fractured reservoirs*. Society of Petroleum Engineers Journal, **3**, 3, 245–255.
139. Wierzbicki M., Dutka B., 2008. *Zmiany własności sorpcyjnych węgla zdeformowanego strukturalnie wywołane zmianami temperatury układu węgiel-gaz*. Prace Naukowe GIG, Górnictwo i Środowisko/ Główny Instytut Górnictwa, **7**, 307-316.
140. Wierzbicki M., Skoczylas N., 2010. *Wybrane sposoby określania efektywnego współczynnika dyfuzji na podstawie przebiegów kinetyki nasycania/ uwalniania gazu z próbki węglowej*. Prace Instytutu Mechaniki Górnotworu PAN, **12**, 1-4, 43-50.
141. Wierzbicki M., Skoczylas N., Kudasik M., 2017. *The Use of a Unipore Diffusion Model to Describe the Kinetics of Methane Release from Coal Spoil in the Longwall Environment*. Studia Geotechnica et Mechanica, **39**, 2, 81-89.
142. Wierzbicki K., 2011. *Przebieg kinetyki adsorpcji metanu jako wskaźnik zmian strukturalnych pokładu w rejonie stref uskokowych*, Przegląd Górniczy, **67**, 6, 70-75.
143. Wyższy Urząd Górniczy, 2007. *Zagrożenie Wyrzutami Gazów i Skał*, Katowice.
144. Wyższy Urząd Górniczy, 2014. *Raport o zagrożeniach gazowych w górnictwie w 2014 r.*, Katowice.
145. Wyższy Urząd Górniczy, 2015. Informacja Nr 42/2015/EW o zjawisku gazogeodynamicznym, zaistniałym chodniku W-359S drążonym przez oddział G-5 firmy PeBeKa, w rejonie szybu SW-4 w KGHM Polska Miedź S.A. O/ZG „Polkowice-Sierszowice”.
146. Wyższy Urząd Górniczy, 2018. Informacja Nr 19/2018/EW o wyrzucie nieznanego gazu i skał, spowodowanym robotami strzałowymi, do którego doszło w dniu 1 marca 2018 r., w przodkach przecinki P-90 z upadowej Up. D-0a/1 oraz upadowej Up. D-0a/1 drążonych przez firmę PUGiB BUD Sp. z o.o. w KGHM Polska Miedź S.A. O/ZG „Polkowice-Sierszowice” w Kaźmierzowie.
147. Wyższy Urząd Górniczy, 2018. *Ocena stanu bezpieczeństwa pracy, ratownictwa górniczego oraz bezpieczeństwa powszechnego w związku z działalnością górnictwo-geologiczną w 2018 roku (porównanie od roku 2014)*, Katowice.
148. Wyższy Urząd Górniczy, 2019. *Ocena stanu bezpieczeństwa pracy, ratownictwa górniczego oraz bezpieczeństwa powszechnego w związku z działalnością górnictwo-geologiczną w 2019 roku (porównanie od roku 2015)*, Katowice.

149. Wyższy Urząd Górniczy, 2021. *Ocena stanu bezpieczeństwa pracy, ratownictwa górniczego oraz bezpieczeństwa powszechnego w związku z działalnością górniczo-geologiczną w 2020 roku (porównanie od roku 2016)*, Katowice.
150. 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, 435, Tuscaloosa, Alabama USA, 22.
151. Yang X., Wang G., Zhang J., Ren T., 2019. *The Influence of Sorption Pressure on Gas Diffusion in Coal Particles: An Experimental Study*, Processes, **7**, 219, 1-17.
152. Youngquist G. R., 1970. *Symposium on Flow Through Porous Media Diffusion and Flow of Gases in Porous Solids*. Industrial and Engineering Chemistry, **62**, 8, 52-63.
153. Yuan W., Pan Z., Xiao L., Yang Y., Zhao C., Connell L.D., Li S., He J., 2014. *Experimental study and modelling of methane adsorption and diffusion in shale*. Fuel, **117**, 509–519.
154. Zakrzewska-Trznadel G., 2006. *Procesy Membranowe w Technologiach Jądrowych – Wybrane Zagadnienia Modelowania Transportu Masy oraz Projektowania Systemów Rozdzielania*. Raporty Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej, Seria A nr 2/2006, Warszawa.
155. Zang J., Wang K., Liu A., 2019. *Phenomenological Over-Parameterization of the Triple-Fitting-Parameter Diffusion Models in Evaluation of Gas Diffusion in Coal*. Processes, **7**, 241, 1-15.
156. Zarębska K., Baran P., Cygankiewicz J., 2012. *Sorption of Carbon Dioxide on Polish Coals in Low and Elevated Pressure*. Fresenius Environmental Bulletin, **21**, 12b, 4003-4008.
157. Zhao X., 1991. *An Experimental Study of Methane Diffusion in Coal using Transient Approach*. Praca doktorska. Uniwersytet w Arizonie.

Spis rysunków

- Rys. 3.1. Pojemniki hermetyczne do poboru prób węgla
- Rys. 3.2. Stanowisko i aparat MOD-2 do odgazowania prób węgla
- Rys. 3.3. Schemat przyrządu do tłuczenia skał stosowanego do oznaczania wskaźnika zwięzłości (BN-77/8704-13, 1978)
- Rys. 3.4. Przyrząd do tłuczenia skał stosowany do oznaczania wskaźnika zwięzłości
- Rys. 3.5. Desorbometr manometryczny cieczowy DMC-2 wraz z dedykowanym sitem
- Rys. 3.6. Mechanizm przepływu gazu w węglu kamiennym (King, 1985)
- Rys. 3.7. Schematyczne przedstawienie matrycy węglowej z występującymi mikro- i makroporami zgodnie z założeniem modelu bidispersyjnego (Ruckenstein i in. 1971)
- Rys. 3.8. Schematyczne przedstawienie aparatury manometrycznej do badania sorpcji (Bush i Gensterblum, 2011)
- Rys. 3.9. Schematyczne przedstawienie aparatury wolumetrycznej do badania sorpcji (Bush i Gensterblum, 2011)
- Rys. 3.10. Schematyczne przedstawienie aparatury grawimetrycznej do badania sorpcji
- Rys. 4.1. Stanowisko do badań sorpcyjnych z grawimetrycznym systemem sorpcyjnym IGA-001 (Intelligent Gravimetric Analyser) firmy Hiden Isochema
- Rys. 4.2. Próbkę węgla do badań sorpcyjnych umieszczoną w koszyczku pomiarowym
- Rys. 4.3. Próbkę węgla w koszyczku pomiarowym podwieszoną do mikrowagi sorpcyjnej
- Rys. 4.4. Schemat wygrzewania próbki węgla w celu usunięcia zanieczyszczeń i wilgoci
- Rys. 4.5. Piec mufłowy HERAUES
- Rys. 4.6. Waga analityczna OHAUS
- Rys. 4.7. Przygotowane polerowane preparaty ziarnowe (zgłady) do badań petrograficznych
- Rys. 4.8. Stanowisko do analiz mikroskopowych wraz z analizą ilościową
- Rys. 5.1. Lokalizacja Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (Gabzdyl, 1994; Jureczka i in., 2019; Geoportal, dostęp 26.01.2022 r.)
- Rys. 6.1. Zawartość poszczególnych grup macerałów (mmf) w analizowanych próbkach węgla
- Rys. 6.2. Zawartość substancji mineralnej w analizowanych próbkach węgla
- Rys. 6.3. Zależność refleksyjności wityrynitów R_0 od zawartości części lotnych V^{daf} dla analizowanych prób węgla
- Rys. 6.4. Próbkę Cz. 4032 węgiel – wityrynitowy z inertodetrynitem
- Rys. 6.5. Próbkę Cz. 4006 wityrynit z macerałami grupy inertynitu
- Rys. 6.6. Próbkę Cz. 4032 wityrynit z macerałami grupy inertynitu
- Rys. 6.7. Próbkę Cz. 4006 wityrynit i minerały
- Rys. 6.8. Próbkę D-23. Fragment węgla zbudowanego z kolotelinitu, sporynitu oraz niewielkich fragmentów inertodetrynitu
- Rys. 6.9. Próbkę D-23. Fragment karbargilitowy
- Rys. 6.10. Próbkę D-5. Fragment węgla – trimacerytu, w centrum makrosporynitu
- Rys. 6.11. Próbkę D-5. Węgiel zbudowany z inertynitu (gł. fuzynitu) oraz koloetelinitu
- Rys. 6.12. Próbkę D-7. Fragment węgla zbudowanego z wityrynitów i tkwiących w nim inertodetrynitów oraz makrospory
- Rys. 6.13. Próbkę D-7. Wityrynit z pasemkami substancji mineralnej – głównie ilastej
- Rys. 6.14. Próbkę D-22. Fragment lekko spękanego węgla zbudowanego z wityrynitów oraz dużej makrospory oraz fragmentów inertynitowych
- Rys. 6.15. Próbkę D-22. Telinit impregnowany mikrynitem
- Rys. 6.16. Próbkę D-8. Fragment węgla zbudowanego ze spękanego wityrynitów, inertynitów oraz niewielkich fragmentów liptynitowych
- Rys. 6.17. Próbkę D-8. Pasemkowo zbudowany trimaceryt

- Rys. 6.18. Próbką D-6. Fragment węgla zbudowanego z wityrynytu oraz rozproszonych macerałów grupy inertynytu i liptynytu
- Rys. 6.19. Próbką D-6. Sporynit oraz pirynt framboidalny, które przecinają kolotelinit
- Rys. 6.20. Próbką D-21. Fragment węgla zbudowanego z wityrynytu – telinitu, którego komórki wypełnione są rezynitem
- Rys. 6.21. Próbką D-21. Inertynitowy fragment węgla, wraz z pasmami wityrynytu – kolotelinitu
- Rys. 6.22. Próbką D-9. Fragment węgla wityrynitowego – kolotelinitu, miejscami pojawia się inertodetrynit oraz liptynit
- Rys. 6.23. Próbką D-9. Wityrynitowo-inertynitowy fragment węgla, wraz z pasmami kutynyty
- Rys. 6.24. Próbką D-18. Fragment pasemek zbudowanych z mitkynyty, inertynytu oraz miejscami liptynytu
- Rys. 6.25. Próbką D-18. Telinit, w którego komórkach pojawia się rezynit
- Rys. 6.26. Próbką D-32. Fragment węgla wityrynitowego – telinitu, którego komórki wypełnia rezynit oraz mikrynit
- Rys. 6.27. Próbką D-32. Fragment makrosporynytu
- Rys. 6.28. Próbką D-17. Liptynit – makroskorynit oraz, inertynit – funginit tkwiące wśród macerałów wityrynitowych
- Rys. 6.29. Próbką D-17. Trimaceryt
- Rys. 6.30. Próbką Cz. 97 wityrynit ze smugami minerałów oraz liptynytu
- Rys. 6.31. Próbką Cz. 97 Trimaceryt
- Rys. 6.32. Próbką D-28. Wityrynit – kolotelinit
- Rys. 6.33. Próbką D-28. Makrospory tkwiące w kolotelinicie
- Rys. 6.34. Próbką D-11. Telinit z komórkami wypełnionymi rezynitem
- Rys. 6.35. Próbką D-11. Wityrynit (kolotelinit, korpozelinit) z pasmami substancji mineralnej, głównie ilastej
- Rys. 6.36. Próbką D-4. Wityrynytu poprzerastany substancją mineralną
- Rys. 6.37. Próbką D-4. Inertynitowe laminy, wśród których zaobserwować można wityrynit oraz substancję ilastą
- Rys. 6.38. Próbką D-13. Liptynit, inertynit oraz minerały rozmieszczone bezładnie w próbce węgla
- Rys. 6.39. Próbką D-13. Wityrynit „przecięty” ząbkowanym kutynitem
- Rys. 6.40. Próbką D-37. Telinit impregnowany mikrynitem
- Rys. 6.41. Próbką D-37. Trimaceryt
- Rys. 6.42. Próbką D-34. Makro- i mikrosporynit wśród macerałów grupy wityrynytu i inertynytu
- Rys. 6.43. Próbką D-34. Trimaceryt oraz dużych rozmiarów funginit
- Rys. 6.44. Próbką D-29. Wityrynit z przerostami substancji mineralnej
- Rys. 6.45. Próbką D-29. Wityrynit z laminami inertynitowymi, liptynitowymi oraz mineralnymi
- Rys. 6.46. Próbką D-24. Lamina spękanego wityrynytu w otoczeniu trimacerytu
- Rys. 6.47. Próbką D-24. Makrospory w węglu
- Rys. 6.48. Próbką D-25. Sporynit (makro i mikroskopy) w otoczeniu wityrynytu i inertynytu
- Rys. 6.49. Próbką D-25. Spękany fragment telinitu z impregnacją mikrynitową
- Rys. 6.50. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (ČR - Věřňovice Cz. 4032)
- Rys. 6.51. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (ČR - Věřňovice Cz. 4006)
- Rys. 6.52. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (Zofiówka D-23)
- Rys. 6.53. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (Borynia D-5)
- Rys. 6.54. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (Pniówek D-7)
- Rys. 6.55. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (Zofiówka D-22)
- Rys. 6.56. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (Pniówek D-8)

Rys. 6.57. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (Borynia D-6)
Rys. 6.58. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (Szczygłowice D-21)
Rys. 6.59. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (Knurów D-9)
Rys. 6.60. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (Rydułtowy D-18)
Rys. 6.61. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (Sośnica D-32)
Rys. 6.62. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (Murcki-Staszic D-17)
Rys. 6.63. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (Ruch górniczy „ČSA” Cz. 97)
Rys. 6.64. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (Bolesław Śmiały D-28)
Rys. 6.65. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (Jankowice D- 11)
Rys. 6.66. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (Krupiński D-4)
Rys. 6.67. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (Chwałowice D-13)
Rys. 6.68. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (Mysłowice-Wesoła D-37)
Rys. 6.69. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (Piaś D-34)
Rys. 6.70. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (Bolesław Śmiały D-29)
Rys. 6.71. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (Sobieski D-24)
Rys. 6.72. Przebieg kinetyki sorpcji pod ciśnieniem 1000 hPa (Sobieski D-25)
Rys. 7.1. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (ČR - Věřnovice Cz. 4032)
Rys. 7.2. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (ČR - Věřnovice Cz. 4006)
Rys. 7.3. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Zofiówka D-23)
Rys. 7.4. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Borynia D-5)
Rys. 7.5. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Pniówek D-7)
Rys. 7.6. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Zofiówka D-22)
Rys. 7.7. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Pniówek D-8)
Rys. 7.8. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Borynia D-6)
Rys. 7.9. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Szczygłowice D-21)
Rys. 7.10. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Knurów D-9)
Rys. 7.11. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Rydułtowy D-18)
Rys. 7.12. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Sośnica D-32)
Rys. 7.13. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Murcki-Staszic D-17)
Rys. 7.14. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Zakład górniczy „ČSA” Cz. 97)
Rys. 7.15. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Bolesław Śmiały D-28)
Rys. 7.16. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Jankowice D- 11)
Rys. 7.17. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Krupiński D-4)

Rys. 7.18. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Chwałowice D-13)

Rys. 7.19. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Mysłowice-Wesoła D-37)

Rys. 7.20. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Piaś D-34)

Rys. 7.21. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Bolesław Śmiały D-29)

Rys. 7.22. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Sobieski D-24)

Rys. 7.23. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Sobieski D-25)

Rys. 7.24. Zestawienie efektywnego współczynnika dyfuzji D_e uzyskanego w wyniku przeprowadzonego modelowania oraz obliczeń ze wzoru Timofiejewa, ułożone według wzrastającej wartości R_0

Rys. 7.25. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (ČR - Věřňovice Cz. 4032)

Rys. 7.26. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (ČR - Věřňovice Cz. 4006)

Rys. 7.27. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Zofiówka D-23)

Rys. 7.28. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Borynia D-5)

Rys. 7.29. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Pniówek D-7)

Rys. 7.30. Dopasowanie modelu uniporowego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Zofiówka D-22)

Rys. 7.31. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Pniówek D-8)

Rys. 7.32. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Borynia D-6)

Rys. 7.33. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Szczygłowice D-21)

Rys. 7.34. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Knurów D-9)

Rys. 7.35. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Rydułtowy D-18)

Rys. 7.36. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Sośnica D-32)

Rys. 7.37. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Murcki-Staszic D-17)

Rys. 7.38. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Zakład górniczy „ČSA” Cz. 97)

Rys. 7.39. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Bolesław Śmiały D-28)

Rys. 7.40. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Jankowice D-11)

Rys. 7.41. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Krupiński D-4)

- Rys. 7.42. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Chwałowice D-13)
- Rys. 7.43. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Mysłowice-Wesoła D-37)
- Rys. 7.44. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Piast D-34)
- Rys. 7.45. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Bolesław Śmiały D-29)
- Rys. 7.46. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Sobieski D-24)
- Rys. 7.47. Dopasowanie modelu bidispersyjnego do eksperymentalnych danych kinetyki sorpcji (Sobieski D-25)
- Rys. 8.1. Przedstawienie sklasyfikowania analizowanych prób węgla na podstawie wzrastającej wartości połówkowego czasu sorpcji $t_{1/2}$
- Rys. 8.2. Zestawienie efektywnego współczynnika dyfuzji De otrzymanego na podstawie modelowania matematycznego z modelu uniporowego oraz wzoru Timofiejewa w zależności od malejącej kinetyki sorpcji dla analizowanych prób węgla kamiennego
- Rys. 8.3. Zestawienie bezwymiarowego parametru $\frac{\beta}{3\alpha}$ w zależności od malejącej kinetyki sorpcji dla analizowanych prób węgla kamiennego
- Rys. 9.1. Schemat postępowania w opracowanej metodzie badawczej

Spis tabel

Tabela 5.1. Zestawienie prób węgla pobranych z Górnośląskiego Zagłębia Węglowego wraz z ich właściwościami fizykochemicznymi

Tabela 5.2. Zestawienie wytypowanych do szczegółowych badań prób węgla pobranych z Górnośląskiego Zagłębia Węglowego

Tabela 6.1. Wyniki analiz fizykochemicznych i petrograficznych dla reprezentatywnych prób węgla kamiennego pobranych z Górnośląskiego Zagłębia Węglowego

Tabela 6.2. Zestawienie wyznaczonych właściwości sorpcyjnych analizowanych prób węgla kamiennego

Tabela. 7.1. Zbiorcze zestawienie parametrów dopasowania modelu uniporowego i bidispersyjnego z danymi eksperymentalnymi rzeczywistego przebiegu sorpcji

Tabela. 8.1. Zbiorcze zestawienie parametrów dopasowania modelu uniporowego i bidispersyjnego z danymi eksperymentalnymi rzeczywistego przebiegu sorpcji w zależności od malejącej kinetyki sorpcji