

Badania właściwości sorpcyjno-odkształceniowych węgla w stanie obciążenia okólnego

BARBARA DUTKA JULIUSZ TOPOLNICKI

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

Streszczenie

W artykule zaprezentowano wyniki badań sorpcji CO_2 na próbce węgla obciążonej ciśnieniem okólnym 29 oraz 4 MPa. Zastosowanie autorskiej aparatury wysokociśnieniowej umożliwiło pomiary pojemności sorpcyjnej oraz zmian objętości węgla pod wpływem obciążenia okólnego. Wykazano, że próbka pęcznieje pod obciążeniem 29 MPa, a siły pochodzące od naprężeń sorpcyjnych pokonują znaczne obciążenia próbki. Nieznaczna różnica nachyleń relacji pęcznienie-sorpcja przy różnych obciążeniach próbki, świadczy o braku wpływu obciążenia na pęcznienie węgla. Pęcznienie badanej próbki jest zależne wyłącznie od sorpcji CO_2 . Sorpcja z kolei uzależniona jest od obciążenia wywieranego na próbkę.

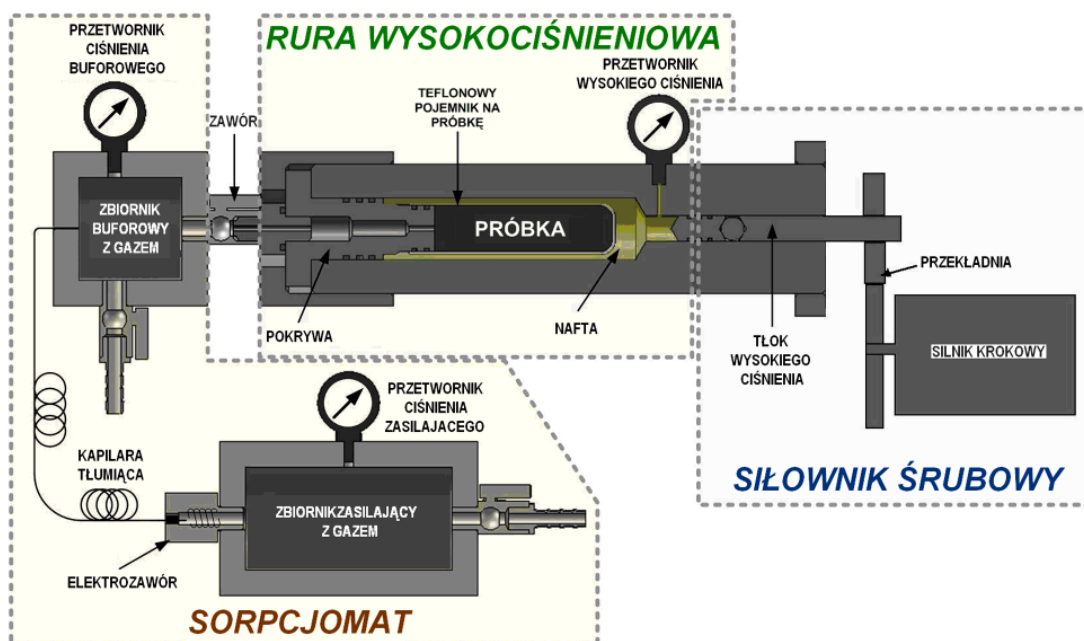
Słowa kluczowe: pojemność sorpcyjna węgla, pęcznienie sorpcyjne, dwutlenek węgla, obciążenie okólne

1. Wstęp

W badaniach sorpcji gazów na węglach kamiennych nie uwzględnia się wpływu obciążenia na wielkość uzyskiwanych parametrów sorpcyjnych, takich jak pojemność sorpcyjna oraz pęcznienie sorpcyjne. Zdecydowana większość tych badań prowadzona jest na luźnych próbkach węglowych o określonej klasie ziarnowej. Próbkę pobierane z górotworu, wędrujące do laboratorium nie są obciążone, w przeciwieństwie do pokładu, w którym węgiel jest ściśnięty i poddany obciążeniu wynikającemu z obecności ciśnienia nadkładu. Biorąc pod uwagę naturę węgla oraz ich zachowanie pod wpływem gazów sorbujących (CH_4 , CO_2) należy przypuszczać, iż wartości pojemności sorpcyjnej oraz pęcznienia węgla oznaczone laboratoryjnie będą odbiegać od wartości występujących w warunkach naturalnych. Czynnikiem obciążenia zewnętrznego uznawany jest za istotny dla pełnego opisu układu węgiel-gaz, jednakże przy ocenie powszechnie wyznaczanych parametrów sorpcyjnych nadal jest pomijany. Zasadniczo przyjmuje się, że wraz ze wzrostem obciążenia pojemność sorpcyjna węgla maleje. Dotychczasowe badania eksperymentalne wykazały, że aplikacja obciążenia zewnętrznego na próbkę węgla powoduje redukcję jego pojemności sorpcyjnej w następstwie zaciskania się przestrzeni porowej i zmniejszenia zdolności węgla do pęcznienia (Pone, 2009). Najważniejsze prace dotyczące sorpcji i pęcznienia węgla przy ograniczeniu ekspansji próbki to prace badawcze (Ceglarska-Stefańska i Czapliński, 1991; Ceglarska-Stefańska, 2000). Badania dotyczące wpływu obciążeń mechanicznych na pojemność sorpcyjną zostały opracowane stosunkowo niedawno (Hile, 2006; Smith, 2007; Pone et al., 2009; Hol et al., 2011). W Polsce nie prowadzi się badań właściwości sorpcyjno-odkształceniowych węgla w stanie obciążenia okólnego, co stanowi dodatkowy atut niniejszej pracy.

2. Pomiary sorpcyjne pod obciążeniem

Pojemność sorpcyjną oraz pęcznienie węgla oceniano na podstawie sorpcji CO_2 prowadzonej w zmieniających warunkach obciążenia. Wykorzystano autorską aparaturę wysokociśnieniową do pomiarów sorpcyjnych próbek pod obciążeniem (rys. 1).



Rys. 1. Schemat budowy aparatury do pomiarów sorpcyjnych próbek węglowych pod obciążeniem

Zasadniczą częścią aparatury jest rura wysokociśnieniowa, w której znajduje się badana próbka. Próbka ta umieszczona jest w pojemniku teflonowym, który izoluje ją od medium dociskowego (nafta). Pojemnik na próbkę o wymiarach $\phi 18 \times 70$ mm mieści w sobie około 15g węgla. Ciśnienie okólne generowane jest za pomocą siłownika śrubowego, napędzanego silnikiem krokowym. Silnik ten, sterowany oprogramowaniem DasyLab, na podstawie wskazań manometru dociąża/odciąży próbkę przesuując tłok wysokiego ciśnienia. Dzięki temu regulowane jest ciśnienie medium dociskowego w zakresie 0,1-35 MPa i z precyzją stabilizacji $\pm 0,01$ MPa. Podczas sorpcji próbka może zmieniać swoje wymiary. Wywołuje to zmiany ciśnienia nafty, kompensowane w pętli sprzężenia zwrotnego przemieszczeniami tłoka. W warunkach stałego ciśnienia nafty przemieszczenia te są miarą zmian objętości próbki towarzyszących sorpcji.

Pomiary sorpcyjne realizowane są za pomocą sorpcjomatu składającego się ze zbiornika zasilającego oraz zbiornika buforowego, połączonego bezpośrednio z próbką. Ciśnienie gazu otaczającego próbkę stabilizowane jest na zadanym poziomie przy pomocy dwustanowego regulatora ciśnienia. Sorpcja gazu w próbce powoduje spadek ciśnienia w zbiorniku buforowym. Regulator reaguje na obniżenie tego ciśnienia przekazaniem porcji gazu ze zbiornika zasilającego do pojemnika buforowego połączonego z próbką. Znając objętości zbiorników oraz masę i gęstość badanej próbki wyznaczyć można ilość gazu zasorbowanego przy zadanych warunkach pomiaru.

3. Materiał badawczy

Właściwości sorpcyjno-odkształceniowe w stanie obciążenia okólnego oceniano dla węgla pochodzącego z KWK Borynia-Zofiówka, pokład 406/1 ($V^{daf} = 27,12\%$). Do uformowania próbki węglowej przeznaczono klasę ziarnową 0,315-0,5 mm. Po osadzeniu w aparaturze, próbkę poddano konsolidacji ciśnieniem okólnym 30 MPa oraz odgazowaniu.

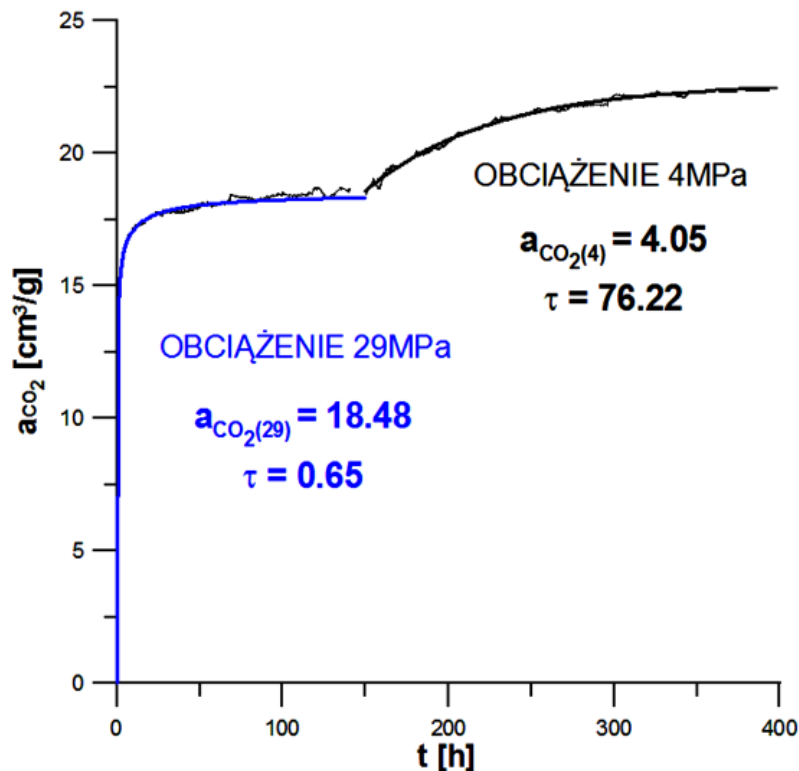
4. Eksperyment

Eksperyment polegał na wyznaczeniu parametrów sorpcyjnych (pojemność sorpcyjna, pęcznienie sorpcyjne) dla próbki węgla poddanej obciążeniom mechanicznym 29 oraz 4 MPa. Podzielono go na dwa etapy:

- stałociśnieniowa sorpcja CO_2 prowadzona w temperaturze 30°C przy ciśnieniu porowym CO_2 0,6 MPa i obciążeniu mechanicznym 29 MPa,
- redukcja obciążenia próbki z 29 na 4 MPa.

5. Wpływ obciążenia na pojemność sorpcyjną oraz pęcznienie

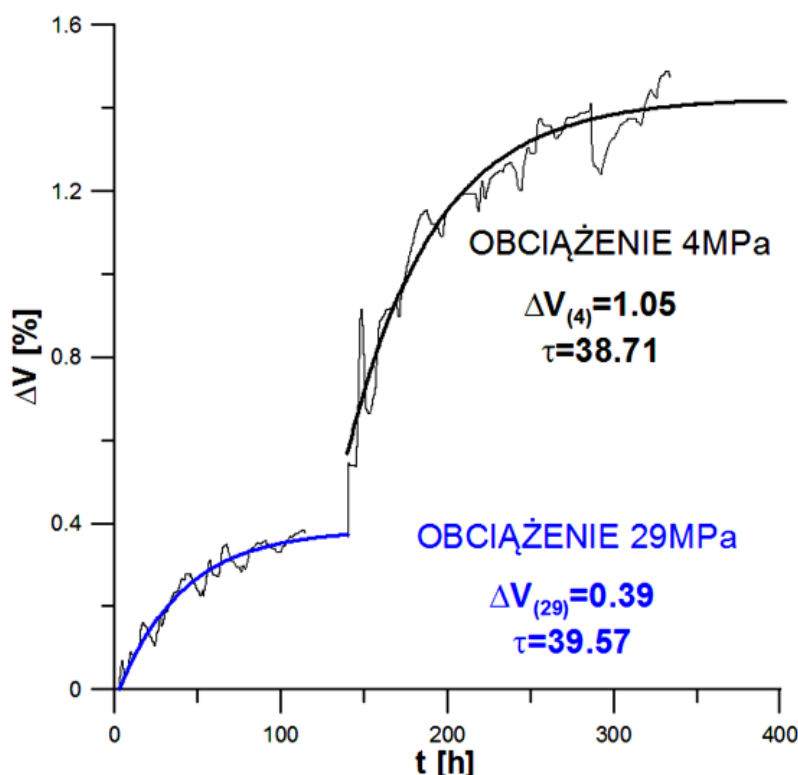
Na rys. 2 przedstawiono zmiany pojemności sorpcyjnej próbki podczas sorpcji CO₂ prowadzonej przy stałym ciśnieniu porowym 0.6 MPa, obciążonej mechanicznie ciśnieniem okólnym 29 oraz 4 MPa. Pojemność sorpcyjną badanej próbki pod obciążeniem 29 MPa określono na podstawie dopasowania do punktów pomiarowych fenomenologicznego równania opisującego dyfuzję gazu w próbce węglowej: $a_{\text{CO}_2} = a_{\text{CO}_2\text{max}}(1 - \exp(-\text{pow}(t, c))/\tau)$ (Airey, 1968). Po upływie ok. 140 godzin pomiaru badana próbka zasorbowała 18,48 cm³CO₂/g_{węgla}.



Rys. 2. Sorpcja CO₂ pod obciążeniem 29 MPa oraz jej zmiana będąca wynikiem redukcji obciążenia do 4 MPa

Redukcja obciążenia wywieranego na próbkę z 29 do 4 MPa wywołała wznowienie procesu sorpcji przy utrzymywaniu tego samego ciśnienia porowego CO₂ na próbce. Nowa równowaga sorpcyjna ustalała się przez okres ok. 250 h. W jej wyniku nastąpił wzrost pojemności sorpcyjnej węgla o 4,05 cm³CO₂/g_{węgla} (22% wartości uzyskanej pod obciążeniem 29 MPa). Można zatem wysnuć wniosek, iż na każdy 1 MPa redukcji obciążenia badany węgiel zasorbuje dodatkowo 0,17 cm³CO₂/g_{węgla}. W przeliczeniu na głębokość zalegania pokładów węglowych, na każde 100 m zwiększania głębokości wydobywania węgla, jego pojemność sorpcyjna zmniejsza się o 0,44 cm³CO₂/g_{węgla}.

Zmiany objętości próbki podczas przebiegu sorpcji CO₂ przedstawiono na rys. 3. Dla próbki sorbującej CO₂ pod obciążeniem 29 MPa zmiana jej objętości wyniosła 0.39%. Zaobserwowany efekt świadczy o zdolności do generowania naprężeń sorpcyjnych w próbce pod wpływem sorpcji CO₂ oraz pęcznieniu węgla w wyniku tego procesu. Wielkość naprężeń sorpcyjnych jest tak duża, że pozwala pokonać obciążenie okólne próbki wynoszące 29 MPa. Podobnie jak w pierwszym etapie eksperymentu, również podczas przebiegu wznowionej sorpcji CO₂, zarejestrowane zostało pęcznienie próbki. Względne zmiany objętości próbki w tym etapie eksperymentu wyniosły 1.05%.



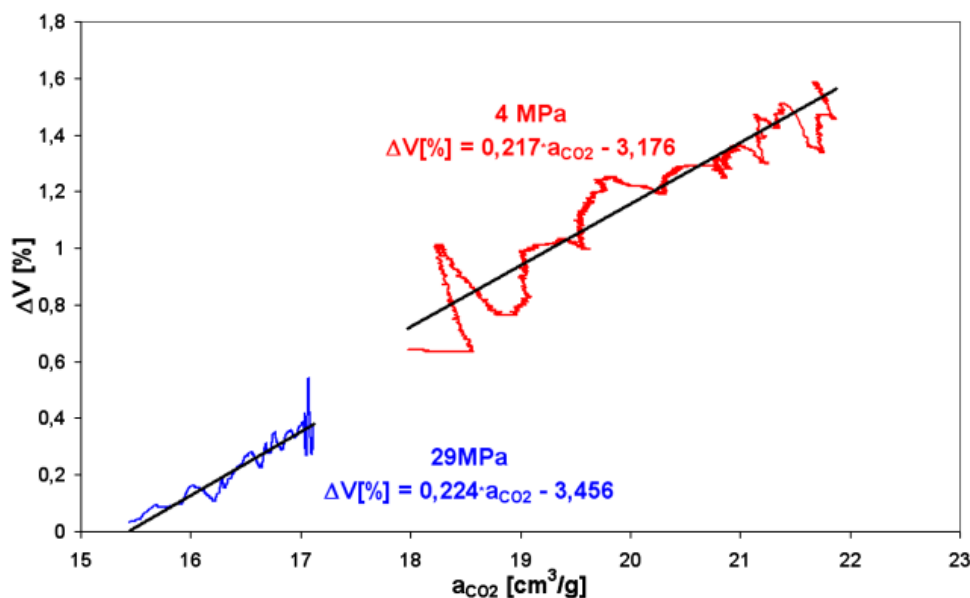
Rys. 3. Zmiana objętości próbki podczas sorpcji CO_2 (obciążenie 29 MPa) oraz podczas wznowionej sorpcji CO_2 (obciążenie 4 MPa)

6. Zależność pęcznienie-sorpcja na węglu obciążonym mechanicznie

Na rys. 4 przedstawione zostało zestawienie wykresów pęcznienie-sorpcja CO_2 dla badanej próbki węgla poddanej obciążeniom 29 oraz 4 MPa. Pęcznienie próbki obciążonej ciśnieniem okólnym 29 MPa rozpoczęło się w momencie zasorbowania przez nią około $15 \text{ cm}^3 \text{CO}_2 / \text{g}_{\text{węgla}}$. Prawdopodobnie do tego momentu pęczniące ziarna ekspandowały w przestrzeń między ziarnową. W zakresie wielkości sorpcji $15\text{-}18 \text{ cm}^3 \text{CO}_2 / \text{g}_{\text{węgla}}$, przy obciążeniu 29 MPa zależność pęcznienie-sorpcja jest funkcją liniową o nachyleniu $0,224 [\% / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})]$. Redukcja obciążenia z 29 do 4 MPa wywołała wznowioną sorpcję CO_2 i dalsze pęcznienie próbki. Pod obciążeniem 4 MPa w zakresie sorpcji $18\text{-}22 \text{ cm}^3 \text{CO}_2 / \text{g}_{\text{węgla}}$ zależność pęcznienie-sorpcja jest funkcją liniową o nachyleniu $0,217 [\% / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})]$. Podobne wartości nachyleń relacji pęcznienie-sorpcja przy obu obciążeniach świadczą o braku wpływu obciążenia zewnętrznego na pęcznienie próbki. Obciążenie zewnętrzne redukuje pojemność sorpcyjną węgla względem CO_2 , natomiast pęcznienie badanej próbki zależne jest wyłącznie od sorpcji. Można zatem wnioskować, że dla badanej próbki relacja pomiędzy pęcznieniem a sorpcją (w zakresie sorpcji $15\text{-}22 \text{ cm}^3 \text{CO}_2 / \text{g}_{\text{węgla}}$) wyraża się funkcją: $\Delta V [\%] = 0,22 [\% / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})] \cdot a_{\text{CO}_2} [\% / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})]$ bez względu na obciążenie próbki.

5. Wnioski

Zaprezentowane wyniki badań sorpcyjnych miały na celu wykazanie istnienia wpływu obciążenia okólnego próbki na wartość jej parametrów sorpcyjnych: pojemności sorpcyjnej oraz pęcznienia. Pęcznienie próbki obciążonej 29 MPa rozpoczyna się dopiero po zasorbowaniu przez nią około $15 \text{ cm}^3 \text{CO}_2 / \text{g}_{\text{węgla}}$. To opróżnienie można przepisać temu, że w początkowej fazie pęcznienia trwała redukcja przestrzeni pomiędzy ziarnami kosztem wzrastającej objętości ziaren. Wykazano, iż redukcja obciążenia zewnętrznego próbki z 29 do 4 MPa powoduje wzrost pojemności sorpcyjnej węgla o 22%. Podobne wartości nachyleń relacji pęcznienie-sorpcja przy obu rozpatrywanych obciążeniach świadczą o braku wpływu obciążenia zewnętrznego na pęcznienie próbki. Obciążenie zewnętrzne redukuje pojemność sorpcyjną węgla względem CO_2 , natomiast pęcznienie badanej próbki zależne jest wyłącznie od sorpcji CO_2 .

Rys. 4. Relacja pęcznienie próbki-masa związanego CO₂

Praca została wykonana w roku 2011 w ramach prac statutowych realizowanych w IMG PAN w Krakowie, finansowanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Literatura

- AIREY E.M., 1968. *Gas emission from broken coal: an experimental and theoretical investigation*. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, 5 (1968), p. 475.
- CEGLARSKA-STEFANŃSKA G., 2000. *Układ węgiel kamienny-metan w aspekcie desorpcji i odzyskiwania metanu z gazów kopalnianych*. AGH, Kraków.
- CEGLARSKA-STEFANŃSKA G., CZAPLIŃSKI A., 1991. *The effect of limitation free expansion of hard coal on the sorption of carbon dioxide*. Arch. Min. Sci., Vol. 36, issue 4, p. 369-378.
- HILE L.M., 2006. *CO₂ sorption by Pittsburgh-seam coal subjected to confining pressure*. Pennsylvania State University, University Park.
- HOL S., PEACH C.J., SPIERS C.J., 2011. *Applied stress reduces the CO₂ sorption capacity of coal*. International Journal of Coal Geology, 85, 2011, p. 128-142.
- PONE J.D.N., 2009. *Carbon dioxide sequestration in coal: characterization of matrix deformation, sorption capacity and dynamic permeability at in-situ stress conditions*, doctoral dissertation, Pennsylvania State University.
- 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 (9), p. 4688-4695.
- SMITH D.H., JIKICH S.A., SESHADRI K., 2007. *Carbon dioxide sorption isotherms and matrix transport rates for non-powdered coal*. International Coalbed Methane Symposium, University of Alabama, AL, USA, May 21-25.

Investigating the sorption and deformation properties of coal under the state of confining stress

Abstract

The article presents the results of investigating CO₂ sorption on a coal sample subjected to a confining pressure of 29 MPa and 4 MPa. The application of self-devised high-pressure equipment made it possible to measure the sorption capacity and the changes in the volume of coal under the influence of confining stress. It was demonstrated that the sample swells when the value of the stress is 29 MPa, and the forces resulting from sorption-induced strains overcome considerable stresses of the sample. The negligible gradient difference for the swelling-sorption relationship, for various sample stresses, proves that the stress has no influence upon the swelling of the coal. The swelling of the sample being examined depends solely on CO₂ sorption. Sorption, in turn, depends on the stress exerted on the sample.

Keywords: sorption capacity of coal, sorption-induced swelling, carbon dioxide, confining stress