

Obserwacja zmian pojemności sorpcyjnej i efektu pęcznienia ziarnistej próbki węgla kamiennego wymuszonych zmianami ciśnienia okólnego

BARBARA DUTKA, JULIUSZ TOPOLNICKI

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

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań zmian pojemności sorpcyjnej węgla kamiennego wywołanych zmianami obciążenia zewnętrznego. Badania przeprowadzono w specjalnie zaprojektowanej do tego celu komorze wysokociśnieniowej umożliwiającej prowadzenie sorpcji w zmiennych warunkach obciążenia próbki. Dokonano porównania pojemności sorpcyjnej ziarnistej próbki węglowej względem CO_2 przy różnych wartościach ciśnienia okólnego. Wykonano cykl pomiarów obejmujący nasycanie dwutlenkiem węgla próbki pod obciążeniem przy $p_{\text{CO}_2} = 5,1$ bar, następnie usunięcie obciążenia z próbki wraz z obserwacją zmian jej pojemności sorpcyjnej oraz ponowną aplikację obciążenia na próbkę obserwując efekty sorpcyjne. Po ustaleniu nowej równowagi sorpcyjnej przy $p_{\text{CO}_2} = 6,4$ bar dokonano zmniejszenia ciśnienia okólnego. Każdy z etapów wymagał oczekiwania na ustalenie się nowej równowagi sorpcyjnej trwające około 400-600 h. Analiza wyników dotyczyła określenia wielkości zmiany pojemności sorpcyjnej w każdym z etapów. Dodatkowo, obserwowano efekt pęcznienia próbki węgla towarzyszący efektom sorpcyjnym po zmniejszeniu obciążenia z próbki.

Słowa kluczowe: pojemność sorpcyjna, dwutlenek węgla, ciśnienie okólne, pęcznienie

1. Wstęp

Na pokłady węglowe zalegające na głębokości 1000 m wywierane jest obciążenie rzędu 300 bar. W pokładach tych znajduje się gaz wolny występujący w systemie makroporów i szczelin oraz gaz związany z węglem sorpcyjnie, przy czym przeważa zdecydowanie gaz związany sorpcją stanowiąc główną część gazu zawartego w strukturze węglowej. Eksploatacja górnicza powoduje naruszenie pierwotnego stanu naprężenia w górotworze. Na powierzchni ociosu wyrobiska naprężenia będą bliskie zeru i będą one narastać przy przejściu w głąb calizny węglowej do momentu, w którym wystąpią maksymalne naprężenia ściskające (obszar tzw. bariery odgazowania) [1]. W strefie maksymalnych naprężeń ciśnienie porowe również osiąga wartości maksymalne. Zastanawiające może być zatem, czy wzrost ciśnienia wynika wyłącznie z zaciskania porów węgla czy również z desorpcji gazu powodowanej wzrostem obciążenia w miejscu zwanym barierą odgazowania. Jeżeli zmiany naprężeń zaburzają równowagę sorpcyjną i wywołują istotne zmiany pojemności sorpcyjnej węgla to w miejscu koncentracji naprężeń wydzielą się gaz do porów węgla do momentu ustalenia się równowagi sorpcyjnej. Opisane zjawiska przyczyniają się do zwiększenia ryzyka zainicjowania wyrzutu węglowo-gazowego.

Sorpcji gazów na węglu, w zależności od narzuconych warunków, towarzyszy bądź pęcznienie bądź generowanie tzw. naprężeń sorpcyjnych [2]. W oparciu o tę wiedzę należy przypuszczać, iż występuje relacja pomiędzy pojemnością sorpcyjną a obciążeniem mechanicznym. Niniejszy artykuł opisuje pierwsze doświadczenia w poszukiwaniu istnienia zależności pojemność sorpcyjna-ciśnienie okólne wywierane na ziarnistą próbkę węgla kamiennego. Warto zwrócić uwagę na możliwości pomiarowe aparatury badawczej [3], która skonstruowana została specjalnie dla podejmowanych doświadczeń umożliwia prowadzenie,

w pewnym sensie pionierskich, pomiarów pojemności sorpcyjnej węgla w zmiennych warunkach obciążenia, obserwacji zmian jego pojemności sorpcyjnej po aplikacji/usunięciu obciążenia oraz efektów pęcznienia próbki podczas procesów sorpcyjnych.

2. Materiał badawczy

Eksperymenty z dwutlenkiem węgla prowadzono dla próbki pobranej z KWK Pniówek. Próbkę w postaci zwiercin pobrano z otworu wiertniczego. Zmierzone ciśnienie bezwzględne w otworze badawczym wynosiło 5,6 bar. Dla oceny stopnia uwęglenia wykonano punktową analizę mikroskopową. Wyniki pokazane w trzech ostatnich wierszach tab. 1 wskazują, że badany węgiel jest średnio uwęglony.

Z pobranego materiału wysiano klasy ziarnowe 1-2 mm oraz 0,08-0,1 mm. Próbkę o masie 15,75 g przygotowano z mieszanki wysianych klas w proporcji 75% 1-2 mm i 25% 0,08-0,1 mm, następnie ubito i zabezpieczono sitkiem. Zastosowanie takiej mieszanki miało na celu redukcję objętości między ziarnowej próbki.

Tab. 1. Parametry badanego węgla

W_t [%]	suchy
ρ_{He} [g/cm ³]	1,325
V^{daf} [%]	23,0
A^a [%]	8,2
Witrynit [%]	80
Inertynit [%]	15
Egzynit [%]	5

3. Aparatura pomiarowa

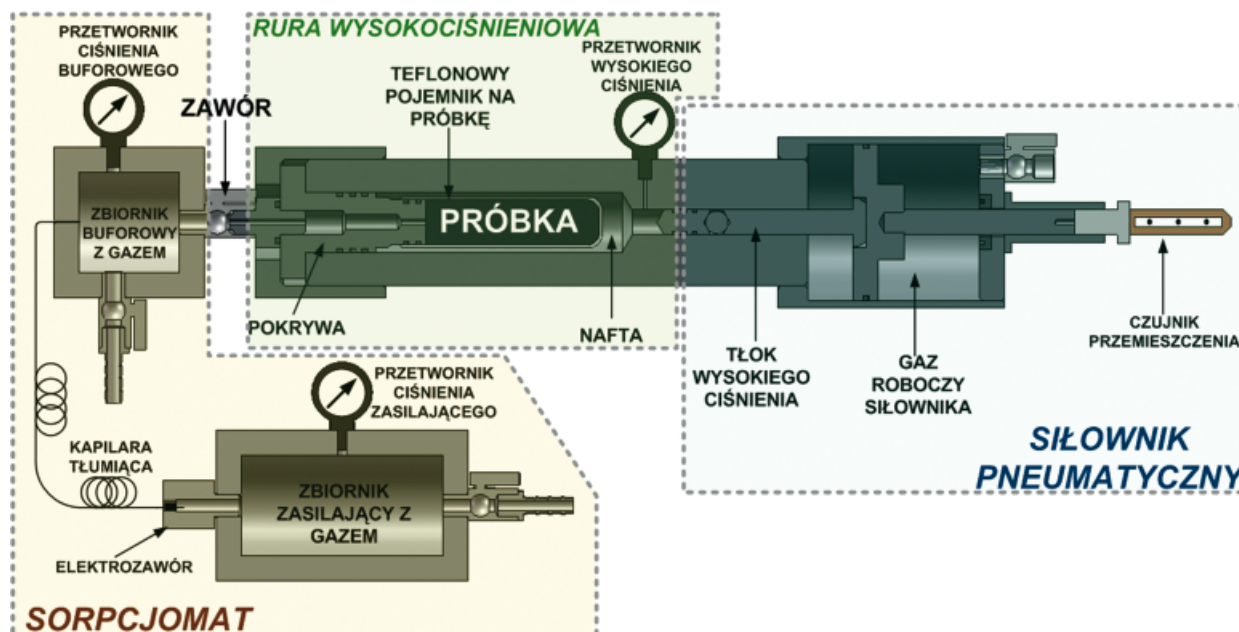
Komora wysokociśnieniowa zbudowana jest z trzech układów funkcjonalnych (rys. 1):

- rura wysokociśnieniowa,
- siłownika pneumatycznego,
- sorpcjomat.

Do wywierania ciśnienia okólnego na próbkę zastosowano naftę wypełniającą rurę wysokociśnieniową. Próbka znajduje się w osłonie z politetrafluoroetyleny (teflon), przez co jest izolowana od nafty. Pojemnik o średnicy 18 mm mieści w sobie około 15 g węgla. Siłownik pneumatyczny pozwala na generowanie ciśnienia okólnego poprzez wywieranie nacisku na naftę wypełniającą komorę. Przemieszczenie tłoka jest rejestrowane podczas pomiaru z dokładnością do 0,01 mm. Dzięki temu możliwa jest ocena zmian objętości pojemnika z próbką, podczas przebiegu eksperymentów. Ciśnienie gazu otaczającego próbkę jest stabilizowane na zadanym poziomie przy pomocy dwustanowego regulatora ciśnienia. Regulator reaguje na obniżenie tego ciśnienia przekazaniem porcji gazu ze zbiornika zasilającego do pojemnika z próbką. Miara masy wiążanego CO₂ są zmiany ciśnienia gazu w zbiorniku zasilającym (rys. 1). Aparatura jest umieszczona w termostacie.

Podczas pomiarów rejestracji podlegają:

- czasowe zmiany ciśnienia w zbiorniku buforowym i zasilającym,
- ciśnienie okólne wywierane na próbkę,
- przemieszczenie tłoka umożliwiające kompensację zmian objętości próbki powodowane zmianą obciążenia,
- temperatura w szafie termostatu.



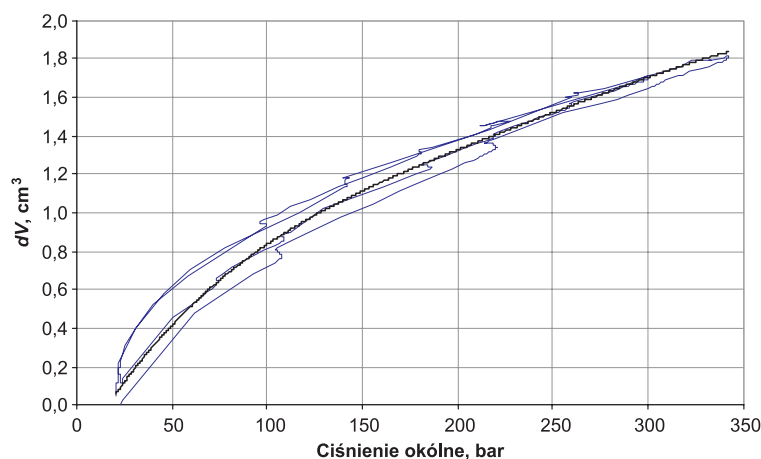
Rys. 1. Układ pomiarowy do badania zmian pojemności sorpcyjnej i objętości próbek zmiennie obciążanych ciśnieniem okólnym

4. Badania laboratoryjne

Cykl eksperymentów z dwutlenkiem węgla został poprzedzony przygotowaniem próbki oraz pomiarami wstępnymi stanowiącymi kalibrację układu.

4.1. Przygotowanie i kalibracja układu

Po ręcznym uformowaniu i umieszczeniu próbki w rurze wysokociśnieniowej rozpoczęto odgazowanie próżniowe próbki przy ciśnieniu okólnym 20 bar. Następnie, przeprowadzono pomiar objętości próbki stosując obojętny sorpcyjnie gaz (hel) oraz jej docelowe formowanie poprzez dwu-, trzykrotną konsolidację ciśnieniem okólnym od 20 do 300 bar rejestrując łączne zmiany objętości pojemnika z próbką i nafty wypełniającej komorę pomiarową. Miało to na celu uzyskanie i rejestrację pseudo stabilnej zależności pomiędzy ciśnieniem okólnym a przemieszczeniem tłoka. Pozwalało to na uwzględnianie zmian objętości pojemnika z próbką wywołanych zmianami ciśnienia okólnego. Rezultat przeprowadzonej kalibracji pokazano na rys. 2. Wedle tablicowych wartości ściśliwości nafty, uwzględniając geometrię komory pomiarowej i wy-



Rys. 2. Wykres służący kompensacji zmian objętości próbki wywołanych zmianami ciśnienia okólnego

niki pomiarów, udział objętościowego odkształcenia nafty stanowi około 10% uzyskanej zmiany objętości próbki. Po ponownym, 24-ro godzinnym odgazowaniu węgla do próżni poniżej 10 Pa rozpoczęto pomiary sorpcyjne. W każdym z przypadków uzyskane wyniki odnoszono do standardowych warunków ciśnienia i temperatury (25°C, 1 bar).

4.2. Cykl pomiarów

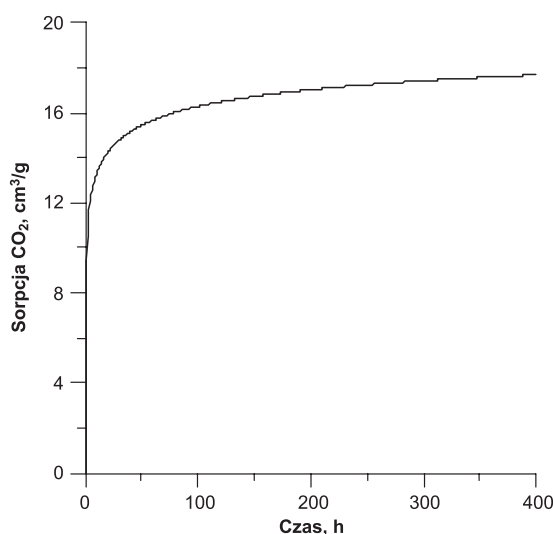
Cykl pomiarów obejmował:

- nasycanie próbki poddanej obciążeniu okólnemu 230 bar przez CO₂ o ciśnieniu 5,1 bar do osiągnięcia równowagi sorpcyjnej - pomiar masy gazu wiążanego sorpcją,
- redukcja obciążenia okólnego do 56 bar prowadząca do naruszenia równowagi sorpcyjnej – pomiar masy gazu wiążanego wznowioną sorpcją,
- ponowne obciążenie próbki do 270 bar – obserwacja wzrostu ciśnienia gazu otaczającego próbkę w wyniku emisji gazu wywołanej redukcją pojemności sorpcyjnej,
- redukcja obciążenia okólnego do 40 bar prowadząca do naruszenia równowagi sorpcyjnej – pomiar masy gazu wiążanego wznowioną sorpcją.

5. Analiza wyników

5.1. Wpływ obciążenia na pojemność sorpcyjną

Porównano pojemność sorpcyjną ziarnistej próbki węglowej poddanej ciśnieniom okólnym na poziomach 230 i 56 bar. Sorpcja CO₂, dla próbki obciążonej ciśnieniem zewnętrznym wynoszącym 230 bar i przy ciśnieniu gazu otaczającego próbkę 5,1 bar, po 400-godzinnym oczekiwaniu wyniosła 17,7 cm³/g. Podczas nasycania obserwowano wzrost ciśnienia okólnego nafty w komorze z próbką, widoczny zwłaszcza w okresie pierwszych 100 h. Wzrost ten wyniósł sumarycznie 16 bar, co stanowiło 6,7% w skali aplikowanego obciążenia. Na podstawie rys. 2 określić można zmiany objętościowe próbki podczas procesu nasycania CO₂ wynoszące 0,05 cm³ (0,28%). Zarejestrowane zjawisko świadczyć może o pęcznieniu próbki w wyniku sorpcji gazu, jak również zdolności, generowanych podczas sorpcji CO₂ naprężeń w próbce, do pokonywania ogromnych sił związanych z przyłożonym na nią obciążeniem. Zarejestrowany wzrost ciśnienia był efektem ubocznym, co stało się sygnałem konieczności stabilizacji ciśnienia okólnego podczas przebiegu pomiarów.

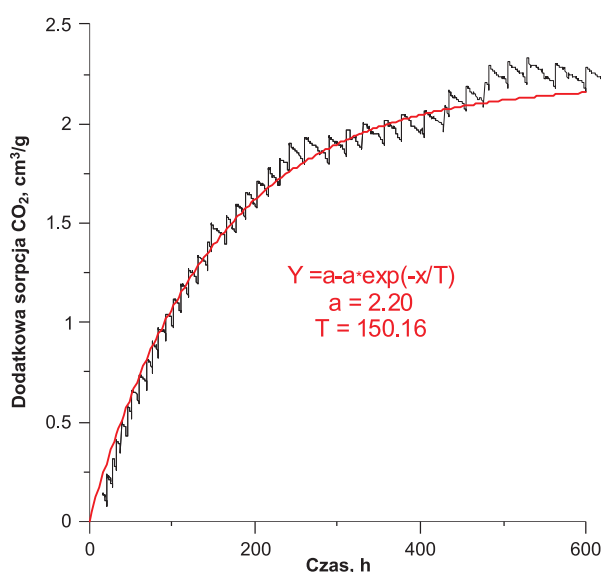


Rys. 3. Nasycanie próbki węgla CO₂: pCO₂ = 5,1 bar; ciśnienie okólne 230 bar

5.2. Obserwacja efektów sorpcyjnych wywołanych zmianą stanu naprężenia

Zmniejszenie ciśnienia okólnego z 230 na 56 bar spowodowało spadek ciśnienia w zbiorniku buforowym sorpcjomatu utrzymującym ciśnienie CO_2 na poziomie 5,1 bar. Zmiana stanu naprężenia wywieranego na próbkę zapoczątkowała wznowienie sorpcji dwutlenku węgla, objawiającą się poborem gazu do bufora ze zbiornika zasilającego. Czas dochodzenia do nowej równowagi sorpcyjnej trwał 600 h a jej wynikiem był wzrost pojemności sorpcyjnej węgla wynoszący $2,2 \text{ cm}^3\text{CO}_2/\text{g}_{\text{węgla}}$ (12,5% wartości uzyskanej pod ciśnieniem okólnym 230 bar). Przeliczając ten przyrost pojemności sorpcyjnej węgla na zdjęte obciążenie można oszacować, iż dla badanego węgla na każde 10bar zdjętego nacisku dodatkowo zasorbowana ilość dwutlenku węgla wyniesie około $0,13 \text{ cm}^3\text{CO}_2/\text{g}_{\text{węgla}}$.

Przebieg sorpcji uruchomionej zmianą ciśnienia okólnego jest pokazany na rys. 4. Widoczne są periodyczne zmiany ciśnienia wynikające z pracy dwupołożeniowego regulatora. Po 400 godzinach widoczne jest zakłócenie dotychczasowego przebiegu zmian.

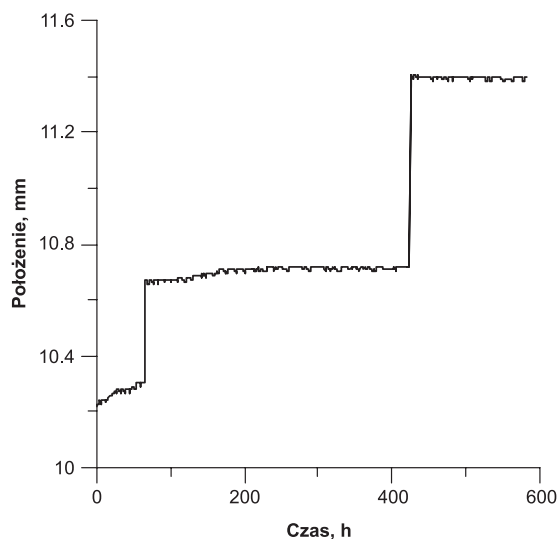


Rys. 4. Wzrost pojemności sorpcyjnej badanej próbki węgla podczas skokowego zmniejszenia obciążenia z 230 na 56 bar: $p\text{CO}_2 = 5,1 \text{ bar}$; ciśnienie okólne 56 bar

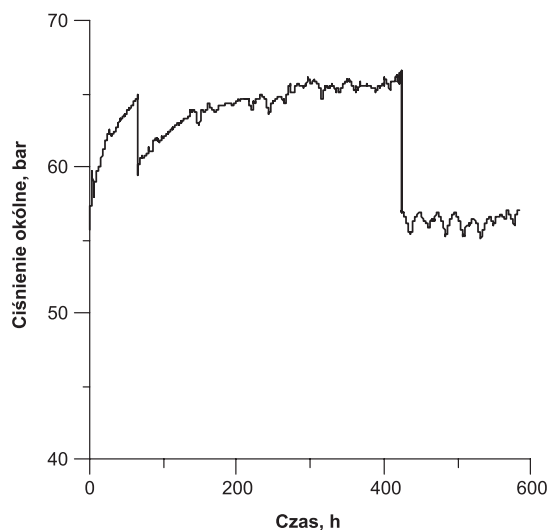
Wiąże się to z niedoskonałością systemu pomiarowego dopuszczającego znaczne zmiany ciśnienia okólnego. Tarcie cylindra siłownika wymuszającego ciśnienie okólne powoduje, że położenie tłoka i skorelowana z tym zmiana ciśnienia okólnego następuje skokowo (rys. 5). Zmiana przebiegu sorpcji z rys. 4 następuje w momencie, gdy ciśnienie okólne zmienia się od 66 do 57 bar z jednoczesnym przemieszczeniem tłoka o 0,65 mm. Jest to dodatkowym uzasadnieniem konieczności kompensowania tarcia wywołującego te efekty.

Następnym etapem było ponowne obciążenie próbki ciśnieniem okólnym 270 bar. Spodziewanym efektem jest redukcja pojemności sorpcyjnej co powinno wywołać wzrost ciśnienia w pojemniku z próbką. W czasie 500 godzin zaobserwowano wzrost ciśnienia wynoszący 0,47 bar. Szacując objętość gazu wolnego towarzyszącego próbce na $55,5 \text{ cm}^3$ otrzymujemy, że ten wzrost ciśnienia wynikał z emisji CO_2 $1,63 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{węgla}}$. Obserwujemy więc efekt odwrotny do obserwowanego przy redukcji ciśnienia okólnego, który spowodował związanie $2,2 \text{ cm}^3\text{CO}_2/\text{g}_{\text{węgla}}$. Różnica pomiędzy emisją i akumulacją gazu w tych obu przypadkach może być tłumaczona zwiększonym z 5,1 do 6,4 bar ciśnieniem równowagi sorpcyjnej.

Kolejnym etapem eksperymentu było ponowne obniżenie ciśnienia okólnego do poziomu około 40 bar, przy stabilizowaniu ciśnienia gazu otaczającego próbkę na poziomie 6,4 bar (rys. 7). W tym etapie prowadzono okresową ręczną kompensację tarcia w siłowniku wymuszającym wysokie ciśnienie. Udało się, w okresie od 50 do 450 godzin, zredukować zmiany ciśnienia okólnego do poziomu $40 \pm 1 \text{ bar}$. Na podstawie zmian przemieszczenia tłoka siłownika określono pęcznienie próbki w zależności masy wiążanego gazu (rys. 8).

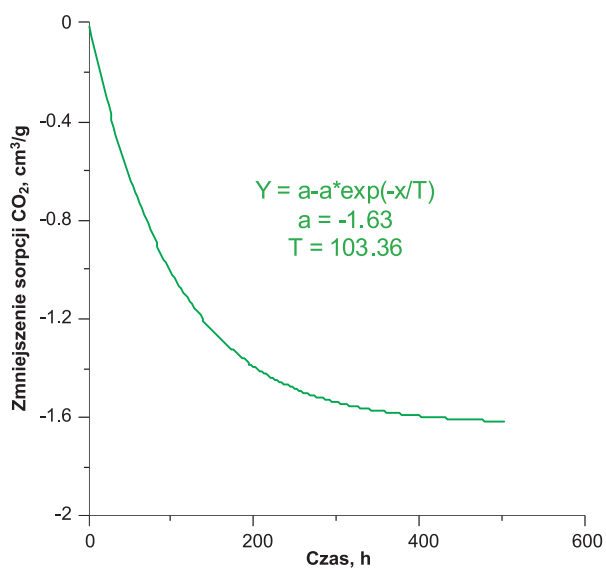


a)

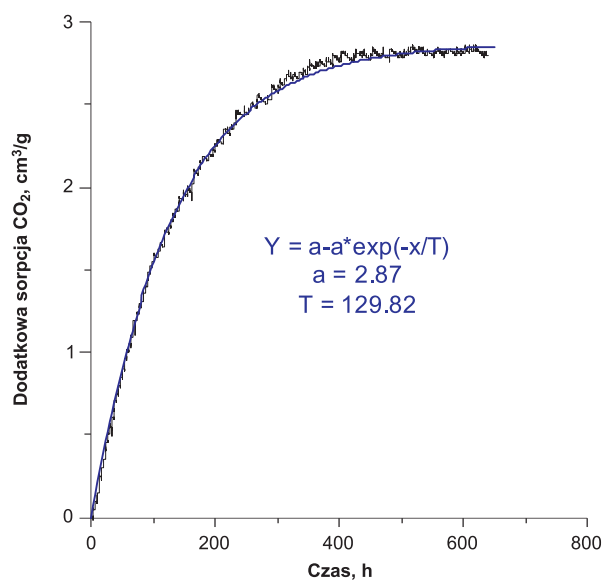


b)

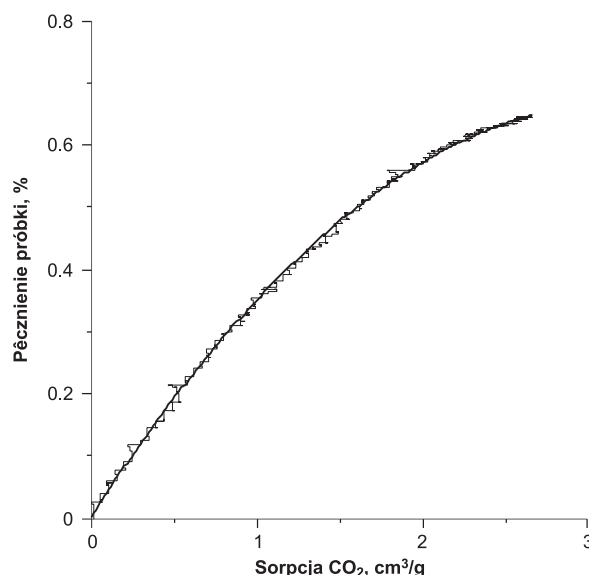
Rys. 5. Zmiana położenia tłoka (objętości próbki) (a) i ciśnienia okólnego (b) wywołana zmniejszeniem obciążenia próbki



Rys. 6. Zmniejszenie sorpcji na próbce po zwiększeniu obciążenia z 56 na 270 bar: $p\text{CO}_2 = 5,9$ bar



Rys 7. Wzrost pojemności sorpcyjnej badanej próbki węgla podczas skokowego zmniejszenia obciążenia z 270 na 40 bar: $p\text{CO}_2 = 6,4$ bar; ciśnienie okólne 40 bar



Rys. 8. Pęcznienie próbki wywołane sorpcją CO₂ po ponownym zmniejszeniu obciążenia próbki

6. Podsumowanie

Przeprowadzone pomiary okazały się niezwykle czasochłonne. Średni czas osiągania równowagi sorpcyjnej wyniósł około 500 godzin. Aparatura pomiarowa umożliwia obserwację efektów związanych z wpływem obciążenia na sorpcję gazów na węglach kamiennych. Jest to zagadnienie rzadko badane i nadal nierozpoznane. Uzyskane rezultaty skłaniają do przebadania większej ilości próbek w celu poszukiwania zależności pomiędzy obserwowanymi zjawiskami, a rodzajem węgla (typ, skład macerałowy itp.). Upatrujemy przydatność prowadzonych badań w odniesieniu do wyrobisk górniczych (pik ciśnienia i koncentracja naprężeń w rejonie bariery odgazowania).

Praca została wykonana w roku 2010 w ramach prac statutowych realizowanych w IMG PAN w Krakowie, finansowanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Literatura

- [1] Topolnicki J., Wierzbicki M., Skoczylas N.: *Wyrzuty skalno-gazowe w świetle badań laboratoryjnych i pomiarów kopalnianych*, Archiwum Górnictwa 49, Nr specjalny, 2004, s. 99-116.
- [2] Czapliński A. i Gustkiewicz J.: *Sorpcyjne naprężenia i odkształcenia w węglu, Górotwór jako ośrodek wielofazowy*, t. II, s. 455-468, 1990.
- [3] Dutka B., Kudasik M., Topolnicki J., Wierzbicki M.: *Komora do badań wpływu obciążeń mechanicznych na właściwości sorbentu*, Prace Instytutu Mechaniki Górotworu PAN, Tom 11, nr 1-4, 2009, s. 15-20.

Variations of sorption capacity and the swelling effect of a grain-structured coal sample induced by the ambient pressure changes

Abstract

Experiments were performed to observe the variations of sorption capacity of hard coal due to variations of the external loading. Testing was done in a specially designed high-pressure chamber enabling the sorption process in the conditions of variable sample loading. The sorption capacity of a grain-structured coal sample saturated with CO₂ free from mechanical stress and that externally loaded by ambient pressure. The measurement procedure involved the sample saturation with CO₂ under loading, then removing the loading and recording of variations of the sorption capacity, finally, repeated application of load and observation of sorption effects. During each stage the experimenters had to wait till the new sorption equilibrium should establish, which lasted for about 300h. Results were analysed to find out how the sorption capacity should change during each stage. Furthermore, the swelling effect was observed which accompanied the sorption processes after the sample loading was removed.

Keywords: sorption capacity, carbon dioxide, ambient pressure, swelling