

Komora do badań wpływu obciążeń mechanicznych na właściwości sorbentu

BARBARA DUTKA, MATEUSZ KUDASIK, JULIUSZ TOPOLNICKI, MIROSLAW WIERZBICKI

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

Streszczenie

Znane jest z literatury zjawisko generowania naprężeń i pęcznienia materiałów węglowych w trakcie sorpcji CO₂ i CH₄. Rodzi to pytanie, czy przebieg sorpcji jest uzależniony od obciążeń jakim poddawany jest sorbent. Jeśli taki wpływ istnieje to wartości pojemności sorpcyjnej próbek węglowych, oznaczane w warunkach laboratoryjnych, mogą różnić się od pojemności sorpcyjnej węgla *in situ*. Zjawisko takie może mieć duże znaczenie przy ocenie gazonośności pokładów węglowych, zwłaszcza tych, które zalegają na znacznych głębokościach. Podjęto próbę zbadania zależności obciążenie-sorpcja począwszy od skonstruowania narzędzia badawczego.

W artykule przedstawiono zaprojektowaną i wykonaną w Pracowni Mikromerytyki IMG PAN komorę wysokociśnieniową umożliwiającą badanie wpływu obciążeń zewnętrznych na pojemność sorpcyjną węgla. Zaprezentowano schematy elementów funkcjonalnych aparatury oraz testy wytrzymałościowe służące zaprojektowaniu komory o pożądanych parametrach. Omówiony również został przebieg procesu pomiaru na zbudowanej aparaturze.

Słowa kluczowe: komora wysokociśnieniowa, sorbent, węgiel kamienny, ciśnienie okólne.

1. Wstęp

Pojemność sorpcyjna węgla kamiennych, będąca miarą zdolności do sorbowania par i gazów, zależy od wielu czynników do których zaliczane są:

- typ węgla – stopień rozwinięcia struktury wewnętrznej oraz skład macerałowy,
- rodzaj gazu – jego ciśnienie i temperatura,
- obecność innych sorbatów (w szczególności wilgoci),
- zawartość popiołu, itp.

Jako jeden z czynników mających wpływ na ilość zasorbowanego gazu wymienia się również ciśnienie górotworu, aczkolwiek nie zostało to dokładnie wyjaśnione i udowodnione. Przeważa jednak opinia, iż wraz ze wzrostem ciśnienia górotworu zdolność sorpcyjna węgla względem gazów maleje [1].

Węgle kamienne są ciałami o niesztwnej strukturze [2], dlatego też procesy sorpcyjne powodują deformację węgla objawiającą się zmianami objętości (pęcznienie przy sorpcji, kontrakcja przy desorpcji). Obserwowano opóźnienia pomiędzy procesem sorpcji, a zjawiskami pęcznienia, czy też generacji naprężeń sorpcyjnych dla układu: węgiel swobodnie rozszerzający się – metan [3]. Stwierdzono, że sorpcja gazów prowadzi do zmniejszenia wytrzymałości węgla [4].

Czapliński A. i Gustkiewicz J., 1990 [4] badali sorpcję i desorpcję CO₂ dla kilku początkowych naprężeń jednoosiowych (0,6; 1,2; 3,5; 4,8 MPa) i kilku ciśnień równowagi sorpcyjnej CO₂ ($p_s = 0,5; 1; 2; 3$ MPa) dla próbki węgla o wymiarach 1 cm×1 cm×2 cm. Mierzili naprężenia sorpcyjne oraz odkształcenia wynikające z jej pęcznienia podczas sorpcji. Dla zadanego naprężenia początkowego $\sigma_1 = 1,2$ MPa i ciśnienia równowagi sorpcyjnej $p_s \approx 2$ MPa odkształcenia sorpcyjne podłużne i poprzeczne wynosiły odpowiednio $\varepsilon_1^s = 0,08\%$ i $\varepsilon_2^s = 0,5\%$ a naprężenie sorpcyjne $\sigma_1^s = 4,5$ MPa. Dla większego naprężenia początkowego wynoszącego $\sigma_1 = 4,8$ MPa oraz ciśnienia równowagi sorpcyjnej $p_s \approx 2$ MPa odkształcenie podłużne wyniosło $\varepsilon_1^s = 0,107\%$ a poprzeczne $\varepsilon_2^s = 0,543\%$, natomiast naprężenie sorpcyjne $\sigma_1^s = 9,7$ MPa.

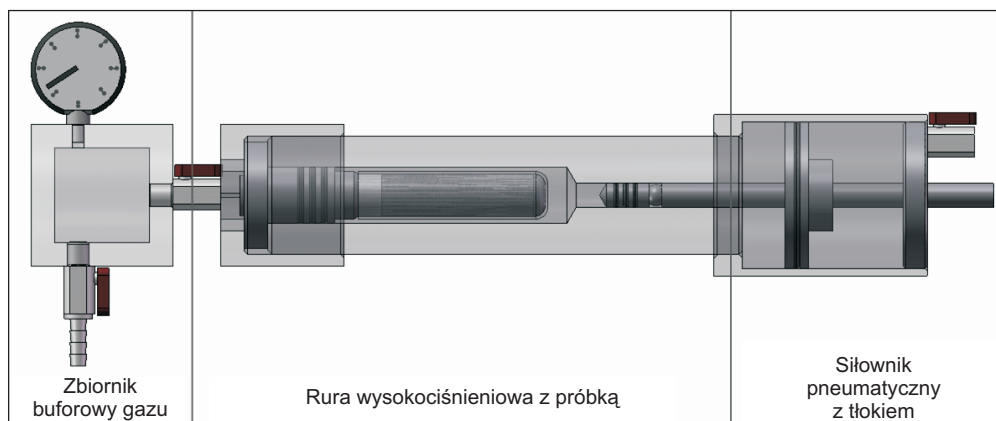
Zbliżoną tematyką do tej, którą zainteresowani są autorzy, a mianowicie wpływem całkowitego skrępowania płytki węglowej na pojemność sorpcyjną względem metanu zajmowali się Moffat D.H. i Weale K.E., 1955 [5] oraz Ceglarska-Stefańska G., 2000 [3]. Badacze podjęli się oszacowania wpływu obciążeń mechanicznych na właściwości sorpcyjne węgla poprzez skrępowanie próbki metalem Wooda (Moffat D.H. i Weale K.E., 1955) lub otuliną cementową (Ceglarska-Stefańska G., 2000). Ceglarska zaobserwowała odmienne zachowanie materiału węglowego w zależności od typu węgla. Węgiel niskouwęglony (duża zawartość części lotnych V^{daf}) reagował na ograniczenie swobody rozszerzania obniżeniem pojemności sorpcyjnej. Dla węgla wyżej uwęglonych, charakteryzujących się sztywniejszą strukturą, lokowanie cząsteczek CH_4 w substancji węglowej było blokowane w zakresie ciśnień metanu do około 3,5 MPa. Przy wyższych ciśnieniach metanu izotermy miały przebieg podobny do tych wyznaczonych dla węgla odprężonego. Ostatnio ukazała się praca J. Denis N. Pone i in., 2009 [6], w której pokazano wyniki pomiarów wskazujące na silny związek pomiędzy pojemnością sorpcyjną a obciążeniem węglowego sorbentu.

Literatura dotycząca związku obciążenie-sorpcja jest bardzo uboga. Próbę wypełnienia tej luki stanowią badania na aparaturze zaprezentowanej w niniejszej pracy. Zasadniczym jej elementem jest komora umożliwiająca wytworzenie ciśnień do 30 MPa. Odpowiada to obciążeniu pokładu węgla zalegającego na głębokości ponad 1000 m. W polskim górnictwie węglowym prowadzona jest eksploatacja pokładów zalegających na tej głębokości. Aparatura ma umożliwiać pomiary ilości zasorbowanego gazu na badanej próbce obciążonej hydrostatycznie. Przewiduje się pomiar zmian ilości gazu związanego sorpcją w wyniku wzrostu lub obniżenia ciśnienia okólnego działającego na próbkę węglową.

2. Budowa aparatury

Zbudowana komora wysokociśnieniowa do badań wpływu obciążeń mechanicznych na właściwości sorbentu, składa się z trzech podstawowych układów funkcjonalnych (rys. 1):

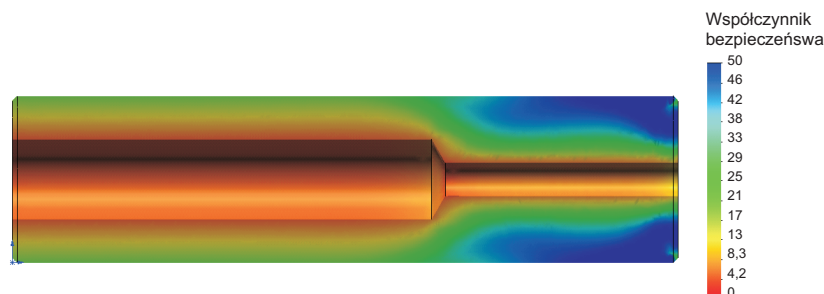
- rury wysokociśnieniowej wraz z elementami uszczelniająco-naciskowymi,
- siłownika pneumatycznego z tłokiem,
- zbiornika buforowego gazu z manometrem rejestrującym.



Rys. 1. Układy funkcjonalne komory wysokociśnieniowej – widok półprzezroczysty

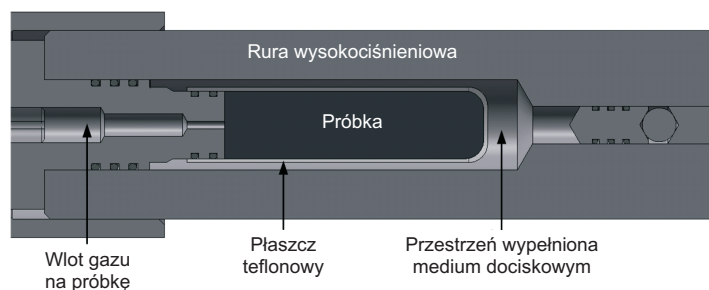
Rura wysokociśnieniowa stanowi główny element aparatury. Jest nią wałek o wymiarach $\phi 50$ mm i długości 200 mm z osiowym otworem $\phi 24$ mm na długości 130 mm przechodzącym w otwór o średnicy $\phi 10$ mm (rys. 1). Otwór o średnicy $\phi 24$ mm zamknięty jest pokrywą mocowaną do rury złączem gwintowym. Rurę wykonano ze stali konstrukcyjnej o podwyższonej wytrzymałości 18 G2A. W rurze tej umieszczana jest próbka do badań, na którą wywierany jest hydrostatyczny stan naprężeń w zakresie 0-30 MPa. Medium używanym do wywierania obciążeń na próbkę jest nafta, która wypełnia rurę wysokociśnieniową. Próbka przeznaczona do badań umieszczona jest w płaszczu izolującym ją od nafty. Ciśnienie nafty generowane jest przy pomocy siłownika pneumatycznego. Ze względu na generowanie wewnątrz rury wysokich ciśnień, niezbędne było odpowiednie zaprojektowanie jej gabarytów oraz przeprowadzenie wytrzymałościowych obliczeń numerycznych. Rozkład współczynnika bezpieczeństwa w przekroju rury wysokociśnieniowej

przedstawiony został na rys. 2. Współczynnik bezpieczeństwa dla rury wynosi 4,6. Współczynnik ten został określony jako wynik ilorazu granicy plastyczności dla stali 18 G2A wynoszącej według PN-H-74245:1996 – 365 MPa oraz maksymalnego naprężenia zredukowanego według Misesa wynoszącego w najbardziej naważnym punkcie rury 79,34 MPa. Wyniki analizy wykazały, że zaprojektowana rura wysokociśnieniowa spełnia wymogi bezpieczeństwa do pracy przy ciśnieniach do 30 MPa.



Rys. 2. Wyniki analizy numerycznej rozkładu współczynnika bezpieczeństwa w przekroju rury wysokociśnieniowej poddanej obciążeniu 30 MPa

W rurze wysokociśnieniowej umieszczona jest próbka o masie około 12 g. Izolację próbki od nafty wypełniającej rurę wysokociśnieniową zapewnia płaszcz. Dobór odpowiedniego materiału płaszcza podyktowany był koniecznością jego jak najniższej pojemności sorpcyjnej względem gazu używanego do badań. Wiąże się to z możliwością przenoszenia sorbatu drogą dyfuzji do nafty otaczającej płaszcz. Wypróbowano różne materiały (lateks, guma silikonowa, guma nitrylowa, guma butylowa, wąż polietylenowy, itp.) testując ich zdolność sorpcyjną. Ostatecznie zdecydowano się na wykonywanie płaszcza z politetrafluoroetyleny (teflon). Sposób osadzenia i uszczelnienia próbki w rurze przedstawia rys. 3.

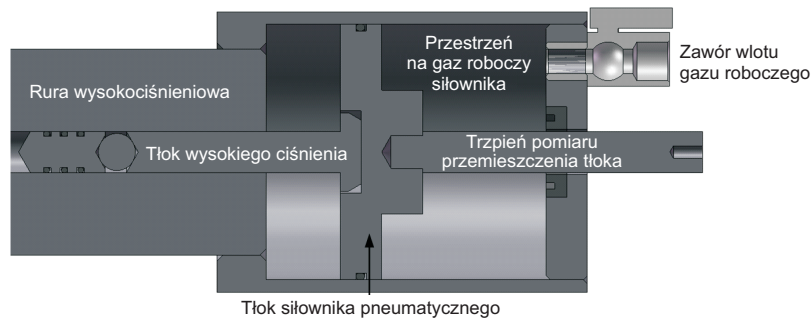


Rys. 3. Sposób osadzenia i uszczelnienia próbki w rurze wysokociśnieniowej – widok w przekroju

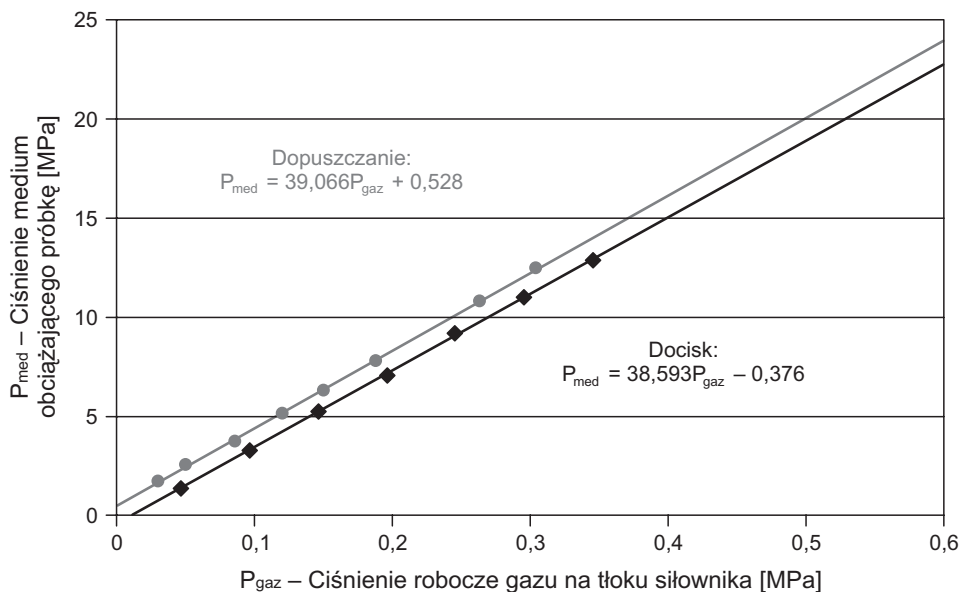
Układem generującym wysokie ciśnienie medium naciskającego na próbkę jest siłownik pneumatyczny z tłokiem. Odpowiednia proporcja powierzchni roboczych tłoka siłownika do tłoka na medium w rurze pozwala osiągnąć przełożenie około 35 razy (stosunek powierzchni $27,5 \text{ cm}^2/0,78 \text{ cm}^2$), co przy ciśnieniu gazu roboczego 1 MPa na tłoku siłownika, pozwala osiągnąć ciśnienie medium obciążającego próbkę rzędu 35 MPa. Schemat budowy siłownika pneumatycznego przedstawia rys. 4. Dokonano testów przełożenia siłownika w zakresie ciśnień roboczych gazu 0-0,35 MPa, co pozwoliło uzyskać ciśnienie medium w rurze wysokociśnieniowej do 13 MPa. Zbadaną zależność zmian ciśnienia medium w rurze wysokociśnieniowej względem ciśnienia roboczego gazu siłownika przedstawia rys. 5. Widoczna na wykresie histereza o wartości 0,9 MPa pomiędzy zwiększaniem, a zmniejszaniem ciśnienia roboczego gazu wynika z oporów tarcia o-ringów uszczelniających o pobocznicy rury.

W prezentowanym prototypie aparatury obciążenie próbki wyznaczane jest z charakterystyki przełożenia siłownika przedstawionej na rys. 5, znając ciśnienie robocze gazu na tłoku. W przyszłości planuje się osadzenie manometru na pobocznicy rury wysokociśnieniowej, co pozwoli zwiększyć dokładność pomiaru obciążenia próbki oraz umożliwi rejestrację czasowych wahań nacisku na próbkę.

Gaz roboczy do siłownika podawany jest z manostatu – stabilizowanego źródła ciśnienia gazu. Siłownik zakończony jest trzpieniem umożliwiającym pomiar przemieszczenia tłoka, dzięki czemu możliwe



Rys. 4. Schemat budowy siłownika pneumatycznego – widok w przekroju



Rys. 5. Wyniki testu przełożenia siłownika pneumatycznego

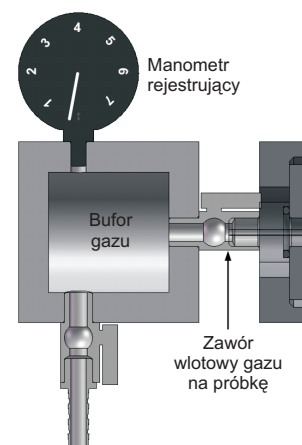
jest oszacowanie zmian objętości próbki wywołanych zmianą jej obciążenia. W obecnej wersji aparatury odczyt pomiaru położenia tłoka prowadzi się w sposób nieautomatyczny, jednak w przyszłości planuje się zaprojektowanie odpowiedniego czujnika przemieszczenia, automatyzującego proces rejestracji ruchu tłoka w trakcie pomiaru.

Gaz sorbujący jest podawany na próbkę ze zbiornika buforowego o objętości 50 cm^3 . Na zbiorniku tym umieszczony jest manometr rejestrujący ciśnienie gazu w buforze i na próbce. Schemat zbiornika przedstawia rys. 6.

Zestawienie trzech wymienionych powyżej układów funkcjonalnych tworzy kompletny układ komory do badań wpływu obciążeń mechanicznych na właściwości sorbentu.

3. Przebieg procesu pomiaru na zbudowanej aparaturze

Badania wpływu mechanicznych obciążeń trójosiowych na właściwości sorpcyjne próbek węglowych są badaniami długoczasowymi, gdzie pojedyncza seria pomiarowa trwa około jednego tygodnia. Przed rozpoczęciem pomiaru niezbędne jest przygotowanie próbki poprzez jej zważenie i umieszczenie w płaszczu teflonowym. Następnie po zamontowaniu próbki w rurze wysokociśnieniowej następuje jej odpompowanie do próżni oraz



Rys. 6. Zbiornik buforowy gazu – widok w przekroju

wstępne prasowanie w rurze ciśnieniem okólnym rzędu 20-25 MPa. Tak przygotowana próbka jest gotowa do rozpoczęcia pomiaru. W trakcie badań układ pomiarowy umieszczony jest w szafie termostatycznej o regulowanej temperaturze.

Na tłok siłownika podawany jest gaz roboczy z manostatu, o ciśnieniu proporcjonalnym do wymaganego obciążenia próbki. Do zbiornika buforowego dozowany jest gaz przy zamkniętym zaworze wlotowym na próbkę. Po ustabilizowaniu się ciśnienia gazu w zbiorniku buforowym, następuje otwarcie zaworu wlotu gazu na próbkę, po czym rozpoczyna się proces sorpcji. Przy odpowiednio ustawionym obciążeniu próbki, odczytuje się położenie tłoka.

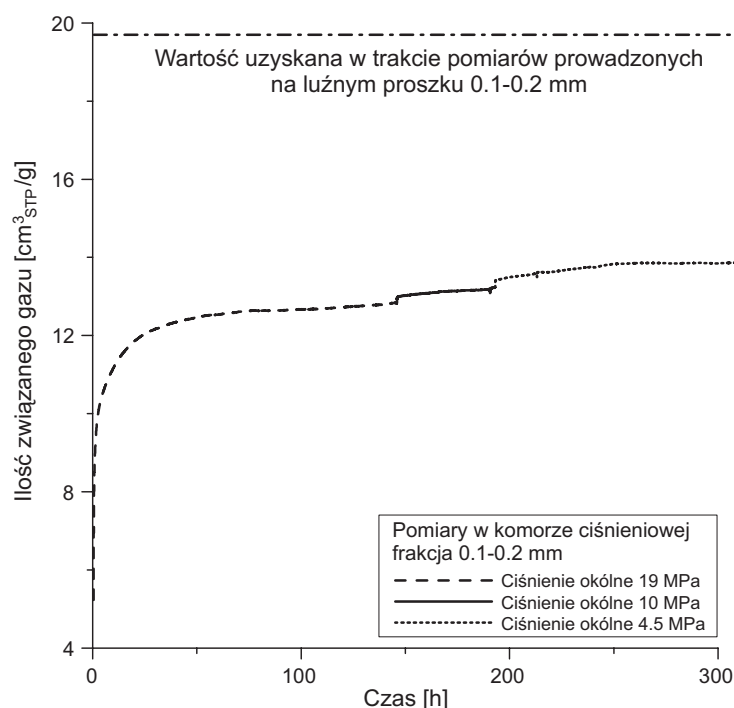
Podczas przebiegu procesu pomiaru rejestracji podlegają:

- czasowe zmiany ciśnienia gazu sorbującego na próbce, za pomocą manometru rejestrującego umieszczonego w zbiorniku buforowym,
- położenie tłoka w celu określenia zmian objętości próbki wywołanych zmianami obciążeń oraz sorpcją,
- temperatura w szafie termostatycznej.

Zakończenie procesu sorpcji przy ustalonych warunkach objawia się stabilizacją ciśnienia gazu na próbce. Należy wtedy zmienić obciążenie na próbce zmieniając w manostacie ciśnienie gazu podawanego na siłownik. Badania wpływu obciążeń mechanicznych na właściwości sorpcyjne próbek węglowych wymagają kilkukrotnej zmiany obciążenia próbki przy ustalonych warunkach.

4. Przykładowy wynik

Dla próbki węgla o klasie ziarnowej 0,1-0,2 mm i masie 11,78 g przeprowadzono pierwszy pomiar ilości zasorbowanego CO_2 w zależności od ciśnienia okólnego podawanego na próbkę. Przed rozpoczęciem pomiaru próbka została dociśnięta w komorze wysokociśnieniowej ciśnieniem okólnym 19 MPa, a następnie obciążenie zdjęte. Po podaniu gazu na odgazowaną próbkę oczekiwanie na równowagę sorpcyjną zajęło 6 dni. Zmierzona pojemność sorpcyjna węgla pod obciążeniem 19 MPa wynosi $12,8 \text{ cm}^3/\text{g}$, podczas gdy próbka wolna od naprężeń przy tym samym ciśnieniu równowagowym zasorbowała $19,7 \text{ cm}^3/\text{g}$ (rys. 7). W kolejnych etapach pomiaru zmniejszono obciążenie do 10 MPa, a następnie do 4,5 MPa, uzyskując pojemność sorpcyjną odpowiednio $13,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ oraz $13,9 \text{ cm}^3/\text{g}$. Wyniki przykładowego, pierwszego pomiaru zaprezentowane zostały na rys. 7.



Rys. 7. Pomiar ilości zasorbowanego CO_2 w zależności od zmiennego obciążenia próbki

W miarę zmniejszania obciążenia badanej próbki węglowej pojemność sorpcyjna rośnie, przy czym pozostaje zdecydowanie mniejsza od rezultatu otrzymanego dla próbki o klasie ziarnowej 0,1-0,2 mm, nie-obciążonej. Przepuszczalnie, zastosowany w tym eksperymencie proces konsolidowania próbki spowodował nieodwracalne zmiany właściwości sorbentu.

5. Wnioski

Zaprezentowana komora wysokociśnieniowa została od podstaw zaprojektowana i zbudowana pod kątem przeznaczenia jej do badań wpływu obciążeń mechanicznych na właściwości sorbentu. Wykonano obliczenia numeryczne wytrzymałości rury wysokociśnieniowej w celu spełnienia wymogów bezpieczeństwa. Przetestowano działanie poszczególnych układów funkcjonalnych aparatury pod względem sprawdzenia jej prawidłowości działania. Wszystkie testy wypadły pozytywnie. W celu udoskonalenia aparatury planuje się dodatkowo:

- zbudować system automatycznego pomiaru położenia tłoka,
- zamontować manometr wysokiego ciśnienia na pobocznicy rury wysokociśnieniowej,
- zbudować manostat stabilizujący wysokie ciśnienie medium,
- dopracować konstrukcję płaszcza teflonowego,
- wykonać brykietarkę,
- dorobić tzw. sorpcjomat.

Przykładowy pomiar wykazał, że obciążenie próbki wpływa na jej pojemność sorpcyjną, a wraz ze zmniejszaniem ciśnienia okólnego podawanego na próbkę ilość zasorbowanego ditlenku węgla nieznacznie się zwiększa. Konsolidacja uziarnionej próbki węglowej powoduje istotne zmiany jej właściwości sorpcyjnych względem CO₂.

Praca została wykonana w roku 2009 w ramach prac statutowych realizowanych w IMG PAN w Krakowie, finansowanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Literatura

- [1] Ryncarz T.: *Zarys fizyki górotworu*, Śląskie Wydawnictwo Techniczne, Katowice 1993.
- [2] Czapliński A.: *Węgiel kamienny*, Wydawnictwa AGH, Kraków 1994.
- [3] Ceglarska-Stefańska G.: *Układ węgiel kamienny-metan w aspekcie desorpcji i odzyskiwania metanu z gazów kopalnianych*, praca zespołowa pod redakcją Mieczysława Żyły, Uczelniane wydawnictwa naukowo-dydaktyczne AGH, Kraków 2000.
- [4] Czapliński A., Gustkiewicz J.: *Sorpcyjne naprężenia i odkształcenia w węglu*, Górotwór jako ośrodek wielofazowy, t. II, str. 455-468.
- [5] Moffat D.H., Weale K.E.: *Sorption by coal of methane at high pressures*, Fuel 34, 449 (1955).
- [6] J. Denis N. Pone, Phillip M. Halleck, Jonathan P. Mathews: *Methane and Carbon Dioxide Sorption and Transport Rates in Coal at In-situ Conditions*, Energy Procedia, 1 (2009), 3121-3128.

The chamber for testing the impacts of mechanical loading upon the properties of sorbents

Abstract

The processes of stress generation and swelling of coal materials during the sorption of CO₂ and CH₄ are well reported in literature on the subject. The question arises, then, whether the sorption process depends on stress to which the sorbent is subjected. If such effect exists, it might be of key importance in evaluation of gas-bearing capacity of coalbeds, particularly those lying at greater depths. Sorption capacity of coal samples established in the laboratory conditions might differ from the levels registered in situ. A research effort is underway, beginning from the engineering of the test facilities.

The high pressure chamber for testing the impacts of external loading on the sorption capacity of coal was designed and engineered in the Department of Micrometrics at the Strata Mechanics Research Institute of the Polish Academy of Sciences. Schematic diagrams of the system components are provided as well as the resistance test procedures required to design the chamber with the desired parameters. The measurement procedure using this apparatus is briefly outlined.

Keywords: high-pressure chamber, sorbent, hard coal, ambient pressure