

GRAŻYNA CEGLARSKA-STEFAŃSKA*, ZOFIA MAJEWSKA**, STANISŁAW MAJEWSKI**,
JERZY ZIĘTEK***, KATARZYNA CZERW****

Rozwój odkształceń węgla kamiennego w procesach sorpcyjno-desorpcyjnych

Słowa kluczowe

Węgiel kamienny, sorpcja/desorpcja CO₂ i CH₄, odkształcenia próbek węgla towarzyszące procesom sorpcji

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań sorpcyjnych i dylatometrycznych wykonanych na blokowych próbkach węgla kamiennego (20 × 20 × 40 mm).

Powszechnie znane jest zjawisko pęcznienia/kontrakcji węgla towarzyszące procesom sorpcyjnym gazów (CO₂, CH₄). Te zmiany objętościowe np. w trakcie sekwestracji CO₂ w utworach węglonośnych mogą wpływać na zmiany ich przepuszczalności. Koncepcja pracy opiera się na założeniu, że badania prowadzone na kawałkowych próbkach, w porównaniu z badaniami na próbkach ziarnowych, mogą dostarczyć informacji istotnych dla pełniejszego poznania zachowania się CO₂ w procesie jego sekwestracji. Uzyskane wyniki wskazują, że na oddziaływania węgiel-gaz ma wpływ naturalna porowatość węgla wynikająca z jego składu maceralnego. W przypadku kawałkowych prób gaz wolny zgromadzony w pęknięciach i szczelinach węgla odpowiedzialny jest za skurcz próbki, który utrudnia dyfuzję do i z porów sorpcyjnych.

Wprowadzenie

Pośród kilku możliwości zmniejszenia zawartości CO₂ w atmosferze ziemskiej, sekwestracja CO₂ w utworach węglonośnych wydaje się dobrym rozwiązaniem, bowiem pojemność magazynowa węgla względem tego gazu jest wysoka. Stąd powszechnie przyjęta

* Prof. dr hab., **** Mgr inż., Wydział Paliw i Energii, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków.

** Dr hab. inż., *** Dr inż., Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków.

hipoteza, że pokłady węgla można traktować jako niekonwencjonalne zbiorniki gazu (Harpalani i in. 1990; Karacan i in. 2000; Ceglarska-Stefańska i in. 2002; Harpalani i in. 2006). Z uwagi na ich wysoką heterogeniczność wynikającą ze zmiennych warunków środowiska sedimentacyjnego i późniejszych procesów uwęglania, analizując zachowanie układu węgiel–gazy kopalniane należy uwzględnić skład petrograficzny (udział mikrolitotypów i grup macerałów). Budowa petrograficzna węgla wywiera znaczący wpływ na porowatość i właściwości transportowe węgla względem CO₂ podczas sekwestracji, również na wytrzymałość węgla (Karacan i in. 2003; Chalmers i in. 2007).

Do oceny niezwykle złożonej struktury fizykochemicznej węgla wykorzystuje się różne metody badawcze, wśród których metody sorpcyjne stanowią ważne źródło danych (Kross i in. 2002; Karacan i in. 2003; Goodman i in. 2006). Niemniej, tradycyjne badania sorpcyjne na pyłach i frakcjach ziarnowych nie spełniają wymogów modelowania emisji gazów kopalnianych i procesów sorpcyjnych zachodzących w pokładach węgla. Zastrzeżenia te wynikają z faktu niszczenia naturalnej struktury porów węgla w procesie jego rozdrabniania oraz brakiem naprężeń jakich doznaje węgiel w pokładzie. Naprężenia są efektem działania ciśnień pionowych i bocznych oraz powszechnie znanego zjawiska zmian objętościowych węgla towarzyszących procesom sorpcyjnym gazów (Ceglarska-Stefańska i in. 1993, 2002; Majewska i in. 2007). Z doniesień literaturowych wynika, że zaobserwowany empirycznie proces zmian objętości próbek węgla jest efektem dwóch przeciwnych zjawisk: zwiększania objętości matrycy węglowej w wyniku procesów sorpcyjnych oraz kompresji tejże matrycy powodowanej ciśnieniem gazu w porach. *In situ* pęcznienie i kurczenie się węgla przy ograniczeniu swobody zmian objętościowych może zmieniać charakter szczelin, a zatem i zmianę porowatości. Efekty te będą wpływać na przepuszczalność złoża. W praktyce, znaczące zmiany przepuszczalności zaobserwowano podczas pozyskiwania CH₄ z pokładów węgla (CBM) oraz wprowadzaniu CO₂ do złoża (Pekot i in. 2002).

W niniejszym opracowaniu przedstawiono wyniki badań sorpcyjnych przy podwyższonych ciśnieniach pojedynczych gazów (CO₂ i CH₄) i śledzonych równocześnie zmian dylatometrycznych próbek węgla o wymiarach 20 × 20 × 40 mm. Pod pojęciem sorpcji rozumie się szerokie spektrum oddziaływań występujących w trakcie gromadzenia gazu w strukturze porowatej węgla (adsorpcja, absorpcja, rola gazu wolnego). Wydaje się, że badania prowadzone na próbkach kawałkowych, w porównaniu z badaniami na próbkach ziarnowych, mogą dostarczyć nowych informacji o zachowaniu CO₂ w trakcie jego magazynowania w pokładzie węgla.

1. Materiał badawczy i metodyka badań

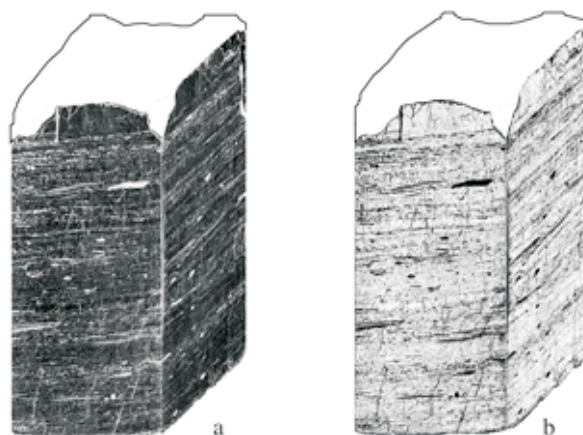
1.1. Materiał badawczy

Badania prowadzono na próbkach węgla kamiennego: B3B i B4B pochodzących z pokładu 401 z KW „Budryk”. Budowa pokładu przedstawia się następująco: 53 cm węgiel;

76 cm węgiel z łupkiem; 49 cm węgiel. Pod względem jakościowym węgiel ten zalicza się do węgla koksowego – typ 34.2., według klasyfikacji PN-82/G-97002. Z pobranych próbek kawałkowych wycięto prostopadłościennie próbki (20 × 20 × 40 mm) prostopadle do uwarstwienia. Charakterystyka petrograficzna opisywanych próbek jest następująca:

- Próbka B3B reprezentowana jest przez węgiel półbłyszczący z rzadkimi pasmami węgla błyszczącego oraz laminkami i soczewkami węgla włóknistego. Rysunek 1, figura B3B a ilustruje budowę mikrolitotypową, w której cienkie czarne pasemka przedstawiają wityt, wokół którego pojawia się klaryt, duroklaryt i inertyt. Figura B3B b (rys. 1) stanowi obraz tej samej próbki ale przy odwróconych barwach, co pozwala na lepsze uchwycenie skupień witytu i klarytu (biały kolor), a także na obserwację występowania szczelin spękań oraz lamin i soczew fuzytu (czarny kolor). W próbce tej szczeliny spękań szczególnie mocno są związane ze strefami skupień witytu, a ich przejścia na sąsiednie mikrolitotypy są sporadyczne (rys. 1).

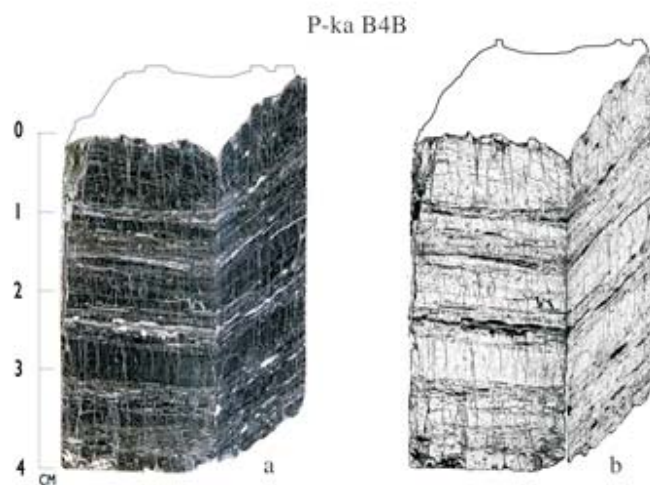
P-ka B3B



Rys. 1. Megaskopowy obraz budowy petrograficznej próbki węgla B3B

Fig. 1. Megascopic picture of petrographic structure of coal sample B3B

- Próbka B4B z uwagi na grubopasemkową budowę może być nazwana węglem błyszczącym pasemkowym (o silnie rozwiniętym systemie spękań kontrakcyjnych); w przypadku tej próbki również zauważalne makroskopowo są laminy i soczewki węgla włóknistego. Figura B4B a (rys. 2) bardzo wyraźnie ilustruje grubopasemkową budowę węgla, w której skupienia węgla błyszczącego osiągają rangę litotypu (czarne pasma o grubości powyżej 5 mm), przewarstwione ciemnoszarymi pasemkami klarytu, witynertytu i szarymi warstewkami inertytu. W obrazie próbki z odwróconymi kolorami – białym kolorem są podkreślone skupienia węgla błyszczącego i półbłyszczącego, szarym składniki liptynitowe, a czarnym składniki inertynitowe oraz szczeliny spękań. Skupienia szczelin spękań o zasadniczo prostopadłym do



Rys. 2. Megascopowy obraz budowy petrograficznej próbki węgla B4B

Fig. 2. Megascopic picture of petrographic structure of coal sample B4B

uwarstwienia przebiegu, również i w tej próbce związane są z węglem błyszczącym. Z uwagi na jego grube i częste pasma spękania te pokrywają prawie całą powierzchnię próbki (rys. 2). Wyniki analizy petrograficznej zebrano w tabelach 1 i 2.

TABELA 1

Skład mikrolitotypowy badanych próbek

TABLE 1

Microlithotype composition of tested coal samples

Próbka	Witryt [%]	Klaryt [%] (V+L)	Witrynertyt [%] (V+I)	Liptyt [%]	Inertyt [%]	Duryt [%]
B3B	52,90	25,36	1,52	0,80	18,33	1,09
B4B	58,96	25,48	1,72	2,22	11,37	0,25

TABELA 2

Skład maceralny badanych próbek

TABLE 2

Maceral composition of tested coal samples

Próbka	Witrynit [%]	Liptynit [%]	Inertynit [%]	Karbomineryt [%]
B3B	75,2	5,8	19,0	-
B4B	73,2	5,2	20,6	1,0

1.2. Pomiar odkształceń

Tor pomiarowy odkształceń oparty był na mostku tensometrycznym typu SGM-1C81 skonstruowanym w Zakładzie Mechaniki Górniczej PAN. Miernik ten jest czterokanałowym urządzeniem do pomiarów lokalnych odkształceń przy użyciu tensometrów naprężnych rezystancyjnych. Dane pomiarowe zapisywane są w wewnętrznej pamięci mostka i po zakończonym pomiarze przesyłane na dysk twardy podłączonego komputera PC. Zakres pomiarowy miernika wynosi w przybliżeniu 4 promile przy rozdzielczości 0,001 promila. Do pomiarów odkształceń używane były tensometry papierowe typu RL120 produkcji krajowej.

Tensometry, przed naklejeniem na próbkę węgla, były segregowane i zestawiane w pary o identycznej oporności. Następnie, w połowie wysokości próbki naklejano na dwóch przeciwległych ściankach po dwa tensometry na każdej z nich dla pomiaru odkształceń podłużnych i poprzecznych względem osi próbki, a tym samym prostopadłych i równoległych do warstwowania, jako że próbki były wycięte prostopadle do warstwowania. Pomierzone wartości odkształceń podłużnych ε_L i poprzecznych ε_T pozwalały na obliczenie odkształceń objętościowych ε_V według zależności: $\varepsilon_V = \varepsilon_L + 2\varepsilon_T$.

Próbka z naklejonymi tensometrami była mocowana do falowodu komory ciśnieniowo-próżniowej, a podłączenia tensometrów lutowane do przepustów. Komorę zamykano hermetycznie, po czym próbka podlegała odgazowaniu.

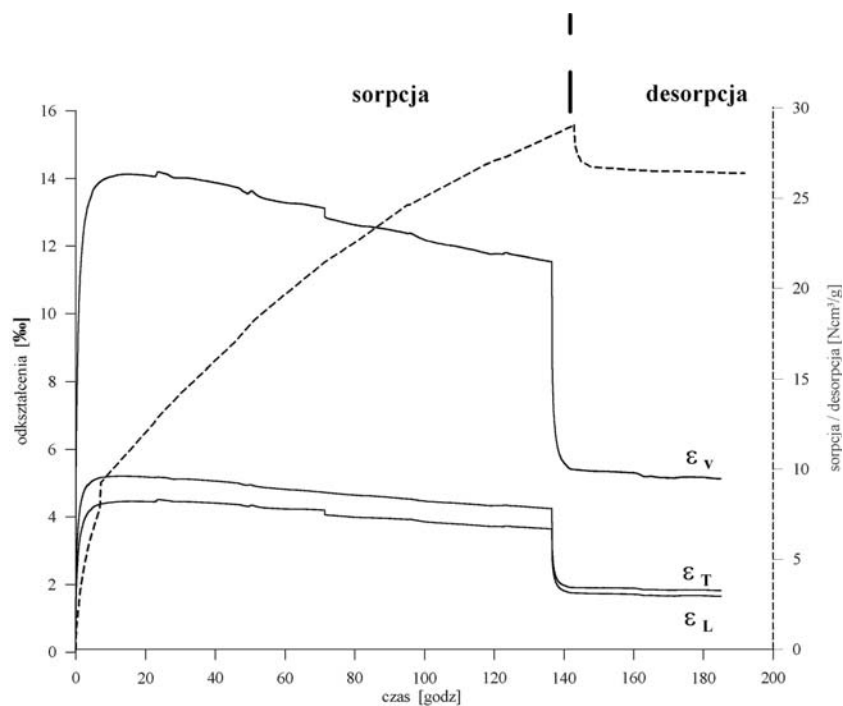
1.3. Badania sorpcyjne

Kinetyki deponowania CO_2 i CH_4 w materiale badawczym wyznaczono metodą objętościową w temperaturze 298 K (Ceglarska-Stefańska i inni 2005), dla ciśnień $p_{\text{CO}_2} = 1,9$ MPa i $p_{\text{CH}_4} = 1,2$ MPa. Badania prowadzono na próbkach odgazowanych do próżni 10^{-4} Torra i kilkakrotnie płukanych helem ($p_{\text{He}} = 80$ mmHg). Po ~160 h trwania kontaktu próbki z sorbatem (CO_2 , CH_4), wypuszczono gaz z ampułki i śledzono kinetykę desorpcji przy gradiencie ciśnień $\Delta p_{\text{CO}_2} = 1,55$ MPa i $\Delta p_{\text{CH}_4} = 1,06$ MPa.

2. Omówienie wyników

Jak wynika z charakterystyki petrograficznej, badany węgiel różni się składem mikrolitotypów. Powszechnie wiadomo, że porowatość węgla zależy od składu macerałów, np. wityrytu w przeważającym stopniu zawiera składniki mikroporowate, podczas gdy składniki inertytu charakteryzują się mezo- i makroporowatością. Różna porowatość wpływa na właściwości transportowe węgla względem gazów kopalnianych, jak również na jego właściwości mechaniczne. W próbce węgla B4B występuje wityt w ilości 58,96%, który pęcznieje (George i in. 2001; Karacan i in 2003) ale również próbka ta charakteryzuje się niższą zawartością inertytu niż próbka B3B. To jeden z czynników wpływających na różnice w przebiegu kinetyk deponowania CO_2 i CH_4 w strukturze tego węgla.

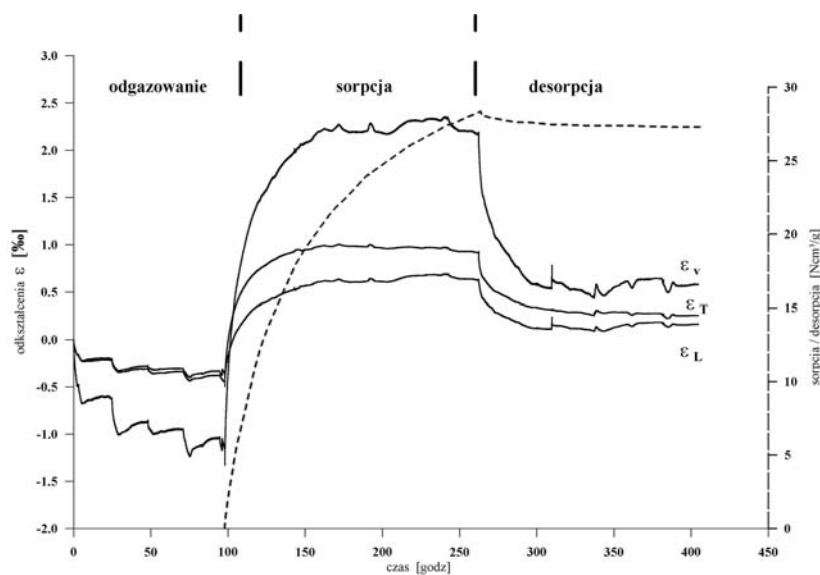
Węgiel to materiał biporowaty (mikro- i pory transportowe, o szerokim spektrum wymiarów), więc szybkość sekwestracji jest właściwie kontrolowana dyfuzją. Mikroporowatość ogranicza dostęp sorbatów do wnętrza struktury węgla, obniża więc dyfuzję w porach, co szczególnie wyraźnie widać na krzywych opisujących kinetykę odkształceń w układzie węgiel–metan. Bardziej stromy przebieg kinetyk sorpcji i odkształceń w układzie węgiel–CO₂ oraz zbliżona pojemność magazynowa względem obu gazów ale przy prawie dwukrotnie wyższym ciśnieniu CO₂ są konsekwencją zmiany dyfuzyjności gazu w mikroporach w zależności od średnicy kinetycznej gazu (rys. 3, 4). Dyfuzyjność dla CO₂ jest zwykle wyższa niż dla CH₄, bowiem ich wymiary kinetyczne zapisuje relacja: CO₂ (0,33 nm) < CH₄ (0,38 nm). Również właściwości fizykochemiczne ditlenku węgla powodują, że może on wnikać w bardziej ograniczone przestrzenie niż metan (tzn. być sorbowanym w mikro- i ultramikroporach). Nadto z przebiegu krzywych $a = f(t)$ wynika, iż ze wzrostem czasu trwania eksperymentu zmniejsza się dyfuzyjność w substancji węglowej, potwierdza to utrudnienie ruchu cząsteczek gromadzonych w jej strukturze wywołane pęcznieniem. Badania prowadzone na próbkach kawałkowych pozwalają na przyjęcie sugestii, że dyfuzja



Rys. 3.1

Rys. 3. Kinetyki: sorpcji (s), desorpcji (d) CO₂ oraz przebieg kinetyk odkształceń (ϵ_L , ϵ_T , ϵ_V) towarzyszących procesom sorpcyjnym dla próbki węgla B4B (ciśnienie równowagowe sorpcji 1,9 MPa, desorpcji 0,35 MPa)

Fig. 3. Kinetics of sorption (s) and desorption (d) and strain changes (ϵ_L , ϵ_T , ϵ_V) associated with sorption and desorption of CO₂ on sample B4B (sorption equilibrium pressure 1.9 MPa, desorption equilibrium pressure 0.35 MPa)



Rys. 3.2

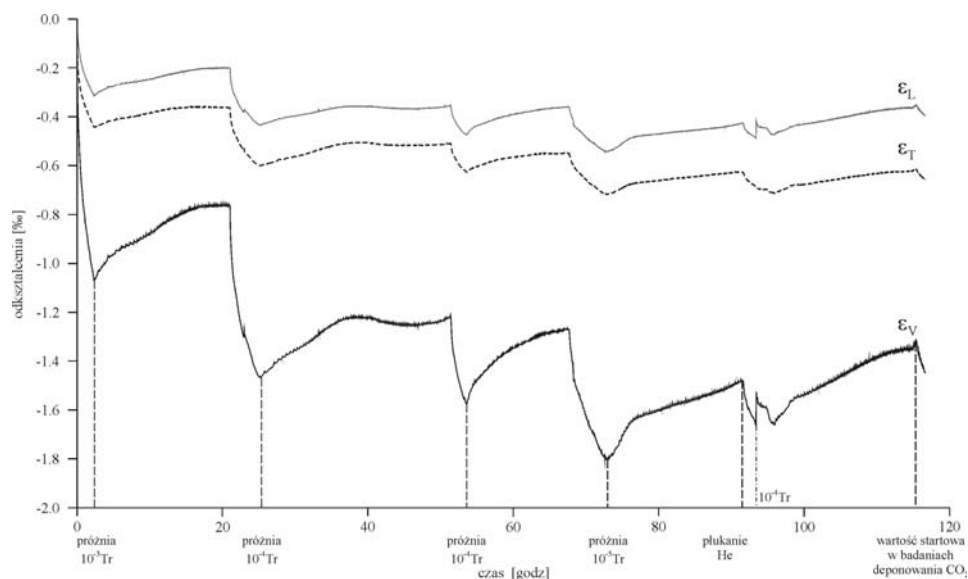
Rys. 4. Kinetyki sorpcji (s), desorpcji (d) CH_4 i przebieg kinetyk odkształceń (ε_L , ε_T , ε_V) towarzyszących procesom: odgazowania i sorpcyjnym dla węgla B3B (ciśnienie równowagowe sorpcji 1,2 MPa, desorpcji 1,4 MPa)

Fig. 4. Kinetics of sorption (s) and desorption (d) and strain changes (ε_L , ε_T , ε_V) associated with processes of degassing, sorption (s) and desorption (d) of CH_4 on coal sample B3B (sorption equilibrium pressure 1.2 MPa, desorption equilibrium pressure 0.14 MPa)

powierzchniowa jest równie ważna jak dyfuzja w porach. Jest to szczególnie istotne w macerałach mikroporowatych, które pęczniejąc hamują dyfuzję w porach, ułatwiają dyfuzję powierzchniową.

Trzeci etap dyfuzji wiąże się z ruchem makromolekuł substancji węglowej, których przemieszczenia tworzą miejsca dyfundującym molekułom gazów i powodują odkształcenie węgla (przy $p_{\text{CO}_2} = 1,9$ MPa – odkształcenie objętościowe $\approx 14\%$). Suma tych trzech efektów wywołuje w strukturze substancji węglowej znaczne naprężenia i zmianę sprężystości węgla. Innymi słowy, w eksperymentach prowadzonych przy podwyższonych ciśnieniach CO_2 , po ~ 30 h ekspozycji, zmiany energii potencjału powierzchni powodowane sorpcją stają się mniejsze niż praca wykonana przez gaz w węglu. Prowadzi to do kompresji matrycy węglowej, i w konsekwencji kurczenie się węgla po osiągnięciu maksymalnej wartości odkształcenia (rys. 3). Tego efektu nie obserwuje się dla układu węgiel B3B– CH_4 (rys. 4).

Analiza równocześnie przebiegających procesów sorpcyjnych i zmian objętościowych kawałkowych próbek jest bardzo trudna, ponieważ złożonym efektem jest wpływ pęcznienia/kurczenia się węgla na jego porowatość. Doskonałą ilustracją tego problemu jest przebieg zmian objętościowych próbek węgla w trakcie odgazowania. Zmiany te przykładowo ilustruje Rysunek 5 dla próbki węgla B4B, gdzie wyraźnie widać skurcz materiału przy



Rys. 5. Kinytyki odkształceń próbki węgla B4B podczas odgazowania i płukania helem

Fig. 5. Kinetics of coal strain (ε_L , ε_T , ε_V) for sample B4B subjected to a vacuum and He immersion

włączeniu odgazowania, relaksację struktury po odcięciu od próżni, kolejny skurcz po wprowadzeniu He w celu „płukania” struktury.

Rozwinięty w badanych węglach system spękań odpowiedzialny jest nie tylko za obserwowane przy odgazowaniu zmiany objętości próbek, ale również znaczną ich kontrakcję w procesie desorpcji. Natomiast ilości desorbowanych gazów są niewielkie w stosunku do wyznaczonych w procesach sorpcyjnych zdolności magazynowych badanego węgla. Zatem analizując cały cykl eksperymentów, można przyjąć, że deponowanie cząsteczek sorbatów w przestrzeni sorpcyjnej, które wywołuje największe zmiany odkształceń, zachodzi w ciągu kilkunastu godzin kontaktu próbek z gazem. Brak pęcznienia węgla przy wznoszącym charakterze przebiegu kinetyk gromadzenia gazów w strukturze porowatej węgla może być wynikiem zapełniania jej gazem wolnym, który desorbując przyczynia się do zamykania szczelin, powoduje skurcz próbki i równocześnie utrudnia opróżnienie porów sorpcyjnych.

In situ, zgromadzony zapas energii w pokładzie na skutek utrudnionej desorpcji gazów z głębszych jego warstw może stanowić poważne zagrożenia, bowiem zmienia się przepuszczalność węgla w pokładzie. Konsekwencją może być wyrzucenie znacznych ilości rozdronionych mas węgla oraz otwarcie odprężonych porów transportowych.

Wnioski

Przewidywanie zachowania się CO_2 w utworach węglonośnych, oraz charakteru przemieszczania się tego gazu, wymaga pełnego rozeznania porowatości węgla w złożu. Należy

również uwzględnić wpływ pęcznienia / kurczenia się węgla na jego porowatość z uwzględnieniem geomechanicznego zachowania złoża i warstw z nim sąsiadujących.

Praca finansowana w ramach grantu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego Nr 4T12B 039 30.

LITERATURA

- Chalmers G.R.L., Bustin R.M., 2007 – On the effect of petrographic composition on coalbed methane sorption. *Int. Journal of Coal Geology*, 69, 288–304.
- Ceglarska-Stefańska G., Czapliński A., 1993 – Correlation between sorption and dilatometric Processes in hard coals. *Fuel*, 72, 413–417.
- Ceglarska-Stefańska G., Zarębska K., 2002 – Expansion and contraction of the variable rank coals during the exchange sorption of CO₂ and CH₄. *Adsorption Science & Technology*, 20, No. 1, 49.
- Ceglarska-Stefańska G., Zarębska K., 2005 – Sorption of carbon dioxide–methane mixtures, *Int. Journal of Coal Geology*, 62, 211–222.
- George St., Bakarar M.A., 2001 – The change in effective stress associated with shrinkage from gas desorption in coal. *Int. Journal of Coal Geology*, 45, 105–113.
- Goodman A.L., Favors R.N., Larsen J.W., 2006 – Argonne coal structure rearrangement caused by sorption of CO₂. *Energy and Fuels*, 20, 2537–2543.
- Harpalani S., Schraufnager R.A., 1990 – Shrinkage of Coal Matrix with Release of Gas and its Impact on Permeability of Coal. *Fuel*, 69, 551.
- Harpalani S., Prusty B.K., Dutta P., 2006 – Methan/CO₂ Sorption Modeling for Coalbed Methane Production and CO₂ sequestration. *Energy and Fuels*, 20, 1591–1599.
- Karacan Ö.C., Okandan E., 2000 – Assessment of energetic heterogeneity of coals for gas adsorption and its effect on mixture predictions for coalbed methane studies. *Fuel*, 79, 1963.
- Karacan C.Ö., Mitchell G.D., 2003 – Behavior and effect of different coal microlithotypes during gas transport for CO₂ sequestration into coal seams. *Int. Journal of Coal Geology*, 53, 201–217.
- Krooss B.M., van Bergen F., Gensterblum Y., Siemons N., Pagimer H.J.M., David P., 2002 – High-pressure methane and carbon dioxide adsorption on dry and moisture – equilibrated Pennsylvanian coals. *Int. Journal of Coal Geology*, 51, 69–92.
- Majewska Z., Ziętek J., 2007 – Changes of acoustic emission and strain in hard coal during gas sorption – desorption cycles. *Int. Journal of Coal Geology*, 70, 305–312.
- Pekot L.J., Reeves S.R., 2002 – Modeling coal matrix shrinkage and differential swelling with CO₂ injection for enhanced coalbed methane recovery and carbon dioxide sequestration applications. Topical report, Contract No. DE-FC26-00NT40924, U.S.DOE, Washington, DC, 14, 17.

DEVELOPMENT OF STRAIN OF COAL SUBJECTED TO SORPTION-DESORPTION PROCESSES**Key words**

Hard coal, sorption/desorption CO₂, CH₄, strains of coal during sorption/desorption processes

Abstract

The paper reports results of experiments concerning the sorption/desorption processes accompanied by dilatation measurements conducted on block samples of coal (20 × 20 × 40 mm).

Swelling/shrinkage of coal which occurs during sorption of gases (CO₂, CH₄) is a well-known phenomenon. Those changes of the external dimensions, for example during CO₂ sequestration in geological strata containing coal, may lead to changes in its permeability. The concept of this study was based on the assumption that experiments conducted on lump samples, in comparison with those performed on grain size fractions, may reveal significant informations to provide a better understanding of CO₂ behavior during sequestration process. Results of the experiments show that natural porosity of coal, which results from its maceral composition, has an influence on interactions between coal and gases. In case of lump samples free gas stored in coal cleats and cracks is responsible for a sample contraction and at the same time makes the diffusion into and out of pores more difficult.