

Zastosowanie zjawiska emisji akustycznej do badania układu węgiel kamienny-gazy kopalniane w aspekcie sekwestracji CO₂ w pokładach węgla

Applicability of acoustic emission techniques to the study of coal-gas system for CO₂ sequestration in coals



Dr hab. inż. Zofia Majewska,
prof. AGH^{*)}



Dr hab. inż. Stanisław Majewski,
prof. AGH^{*)}



Dr inż. Jerzy Ziętek^{*)}

Treść: W artykule przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych ilustrujące możliwości wykorzystania zjawiska emisji akustycznej (AE) jako narzędzia do zdalnego badania wzajemnych oddziaływań matrycy węglowej z molekułami gazów. Badania te mają ścisły związek z dwoma nadal aktualnymi problemami, a mianowicie: z pozyskiwaniem metanu z pokładów węgla jako alternatywnego źródła energii oraz z koniecznością ograniczenia emisji CO₂ do atmosfery. Jedną z technologii, która uwzględnia obecne uwarunkowania ekonomiczne i środowiskowe jest zatłaczanie CO₂ do pozabilansowych metanonośnych pokładów węgla z równoczesnym zintensyfikowaniem odzyskania metanu (CO₂-ECBM). Poznanie wzajemnych oddziaływań w układzie węgiel kamienny-gazy kopalniane ma kluczowe znaczenie dla powodzenia tej technologii. Z przeprowadzonych, przez autorów, równoczesnych badań sejsmoakustycznych, sorpcyjnych i dylatometrycznych na kawałkowych próbkach węgla kamiennego o znanej budowie petrograficznej, uzyskano wiele cennych informacji. Eksperymenty prowadzono zarówno w reżimie pojedynczego cyklu sorpcja-desorpcja, jak również w kilku następujących po sobie cyklach, na próbkach swobodnych i skrzepowanych. Do opisu AE indukowanej w węglu procesami sorpcji/desorpcji gazów (CO₂, CH₄ i ich mieszaniny binarne) wykorzystano tradycyjne parametry – aktywność akustyczną i intensywność wyzwolonej energii.

Najważniejsze uzyskane rezultaty:

- charakterystyki sejsmoakustyczne i kinetyki odkształceń wykazują istotne różnice w zależności od typu węgla i rodzaju użytego sorbatu,
- zarejestrowana AE i odkształcenia objętościowe podczas kolejnych cykli sorpcja/desorpcja gazów wskazują na przebudowę struktury badanego węgla podczas pierwszego cyklu, czyli na skutek pierwszego kontaktu węgla z sorbatem,
- podczas procesu sorpcji CO₂ na próbkach poddanych stałemu jednoosiowemu naprężeniu zaobserwowano indukowanie w próbce naprężenia sorpcyjnego (tzw. *self-stressing*), oraz redukcję AE i odkształceń objętościowych odpowiednio o 80% i 60%,
- badania współzależności zjawisk AE i odkształceń objętościowych węgla w funkcji ilości sorbowanego gazu wskazują na nieliniowość tej zależności, a ponadto na jej odmienny charakter, zależny od typu węgla i rodzaju użytego sorbatu (CO₂, CH₄, CO₂/CH₄).

Uzyskane nowe informacje o charakterze zmian odkształceń objętościowych węgla, a także zaobserwowane zjawisko indukowania naprężenia sorpcyjnego w węglu jako skutek sorpcji CO₂, przebiegającej na węglu poddanym zewnętrznemu naprężeniu, mogą mieć istotne znaczenie dla CO₂ - ECBM, zarówno na etapie projektowania jak, i predykcji skutków iniekcji CO₂, z punktu widzenia długotrwałego składowania tego gazu.

^{*)} AGH w Krakowie

Abstract: This paper presents the results of unique simultaneous measurements of sorption kinetics, volumetric strain and acoustic emission (AE) on solid coal samples subjected to sorption of carbon dioxide, methane and their mixture. The following conclusions can be drawn from this study:

1. sorption of CO₂ and CH₄ affected the two coals differently and there could be a connection between changes in the coal structure due to sorption of the gases and the character of the induced acoustic emission and strain,
2. a non-linear relationship between the volumetric strain and the amount of sorbed gas was found,
3. the AE and strain characteristics obtained indicated that some of the causes of sorption induced AE and strain are the same,
4. a set of data on strains, stress and AE indicated that the application of axial stress results in the development of internal stress within the coal and also in the reduction of both swelling and AE by about 60 % and 80 %, respectively.

The AE results obtained confirmed the usefulness of the AE technique for non-invasive characterization of coal-gas systems. In addition, the AE technique should be promising for control monitoring of gas movements within the coalbed and/or surrounding strata and, ultimately, towards the surface. This is of importance in regard to environmental safety and health aspects of CO₂ - ECBM/Sequestration.

Słowa kluczowe:

emisja akustyczna, węgiel kamienny, naprężenia, sorpcja/desorpcja gazów, sekwestracja CO₂ w pokładach węgla

Key words:

acoustic emission, sorption of gases, bituminous coal, coal swelling, CO₂ sequestration in coal seams

1. Wprowadzenie

Przedstawione w artykule badania mają ścisły związek z dwoma aktualnymi problemami, a mianowicie pozyskaniem metanu z pokładów węgla jako alternatywnego źródła energii oraz z koniecznością ograniczenia emisji CO₂ do atmosfery. Jedną z technologii, która uwzględnia obecne uwarunkowania ekonomiczne i środowiskowe jest zatłaczanie CO₂ do pozabilansowych metanonośnych pokładów węgla z równoczesnym zintensyfikowaniem odzyskania metanu (CO₂-ECBM).

Poznanie wzajemnych oddziaływań w układzie węgiel kamienny-gazy kopalniane ma kluczowe znaczenie dla powodzenia tej technologii.

Węgiel kamienny ma zdolność wchłaniania substancji małocząsteczkowych, takich np. jak woda i gazy. Zjawisko to nosi nazwę sorpcji. W węglu jako ośrodku o specyficznej porowatości z jednej strony, oraz wykazującym podobieństwo do polimerów z drugiej strony, zachodzi całe spektrum zjawisk sorpcyjnych: od adsorpcji poprzez procesy adsorpcyjno-absorpcyjne, aż do absorpcji; należy również uwzględnić rolę gazu wolnego w porach transportowych i sieci spękań [2, 38]. Powszechnie znane jest zjawisko pęcznienia/kontrakcji węgla towarzyszące procesom sorpcyjnym gazów, w szczególności CO₂ i CH₄ [2, 15, 16, 41-43].

Badania przebiegu procesów sorpcji/desorpcji, zarówno pojedynczych gazów, jak i ich mieszanin na węglu oraz indukowanych tymi procesami odkształceń węgla, dostarczają niezwykle ważnych informacji o fizycznych zjawiskach zachodzących w układzie węgiel – sorbaty [2-4, 6, 11, 13, 32].

Również metoda sejsmoakustyczna oparta na zjawisku emisji akustycznej okazuje się skutecznym narzędziem w badaniach układu węgiel-sorbat.

Zjawisko emisji akustycznej objawia się powstawaniem i propagacją fal sprężystych wygenerowanych w ośrodku podczas zachodzących w nim procesów dynamicznych [7, 44].

Fala sprężysta rozchodzi się od źródła do granic ośrodka i może zostać zarejestrowana przez czujnik akustyczny jako sygnał (impuls) akustyczny. Mechanizm tego zjawiska nie jest do końca wyjaśniony. Powszechnie przyjmuje się, że AE

w skałach należy wiązać z procesami pęknięcia na poziomach od submikroskopowego po makroskopowy oraz z poślizgami wzdłuż granic ziaren i istniejących pęknięć.

AE opisuje się za pomocą ograniczonej liczby parametrów w dziedzinie czasu i częstotliwości [44].

Zastanawiając się nad naturą źródeł AE w układach: węgiel-gazy i węgiel-woda, można stwierdzić, na podstawie wyników wieloletnich badań eksperymentalnych [17-31], że proces pęknięcia, będący wynikiem oddziaływania molekuł sorbatu z matrycą węglową jest jednym z głównych źródeł AE.

2. Materiał badawczy

Testy sorpcyjne prowadzono na dwóch typach węgla kamiennego różniących się stopniem uwęglania: typ 34.2 (gazowo-koksowy, oznaczony symbolem CK, miejsce pobrania KWK „Budryk”) oraz typ 41 (półantracytowy - opisany w tekście jako CA; próby kawałkowe pobrano w ZG „Chrobry” w Wałbrzychu). Wybrane wyniki analiz węgla zestawione są w tabeli 1.

Tabela 1. Parametry technologiczne badanego węgla
Table 1. Proximate analysis of tested coal

Oznaczenie	Typ 41	Typ 34.2
Wilgotność analityczna $W^{(%)}$	1.71	2.20
Zawartość popiołu $A^{(%)}$	6.51	9.69
Zawartość części lotnych $V^{daf(%)}$	10.92	32.60
Zawartość pierwiastka $C^{daf(%)}$	92.33	87.45
Zawartość pierwiastka $H^{daf(%)}$	3.41	5.59

Węgiel typu CA charakteryzuje się jednakową budową z niewyróżnialnym warstwowaniem; widoczną siecią spękań o przebiegu zbliżonym do osiowego (w odniesieniu do osi podłużnej próbki) i poprzecznego; na przełamie charakterystyczną połyskliwością i jednorodnością. W węglu CA charakterystyczny jest wysoki udział macerałów grupy wityritu, oraz słabo zaznaczona obecność macerałów grupy egzynitu (0.9-5.6 %). Bardzo wyraźnie zaznacza się udział macerałów grupy inertynitu (9.7-14.6 %).

Węgiel typu CK ma charakter węgla matowego z cienkimi i rzadkimi pasmami węgla błyszczącego, oraz grubymi i częstymi pasmami węgla półbłyszczącego. Sporadycznie występują laminki i soczewki fuzynu. W systemie spękań przeważają spękania poprzeczne lub skośne do uławiczenia. W przypadku spękań poziomych widoczne są zbliżnienia kalcytem. W węglu typu CK wyraźnie zaznacza się obecność macerałów grupy egzynitu i silnie reprezentowana grupa inertynit macerałów. Zawartość materiału mineralnego wynosi 0.8 - 3.0 %.

3. Metodyka badań

Badania prowadzono zarówno w reżimie pojedynczego cyklu sorpcja-desorpcja, jak również w kilku następujących po sobie cyklach na próbkach swobodnych i skrupowanych. W zależności od rodzaju prowadzonego eksperymentu używano jednego z trzech stanowisk pomiarowych. Dwa z nich wykorzystywano do badań na próbkach nieskrupowanych, a trzecie było stosowane w testach prowadzonych na próbkach poddanych naprężeniom [37]. Pierwszy układ pomiarowy pozwalał na równoczesny pomiar emisji akustycznej oraz odkształceń sorpcyjnych badanego węgla podczas testów sorpcja-desorpcja gazów. Schemat tego układu był wielokrotnie prezentowany [np. 25, 29-31].

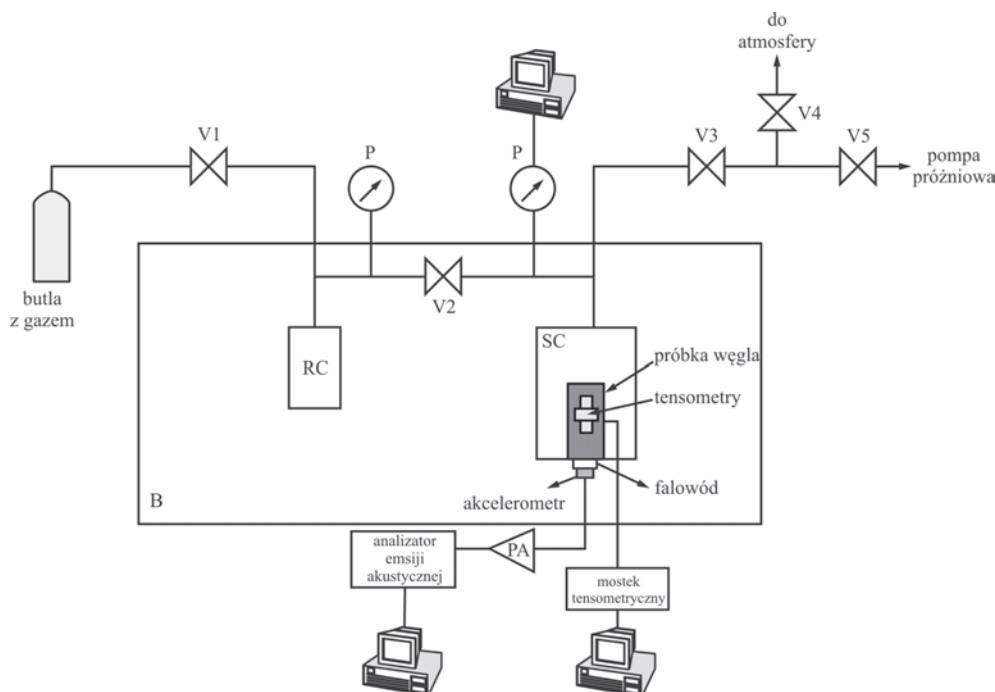
Dla wykonania innowacyjnych badań sorpcji-desorpcji gazów z równoczesnym pomiarem: kinetyk sorpcji-desorpcji, charakterystyk emisji akustycznej oraz kinetyk deformacji sorpcyjnej badanego węgla konieczna była modyfikacja stanowiska badawczego [32-33]. Polegała ona na połączeniu trzech niezależnych układów pomiarowych, a mianowicie układu umożliwiającego przeprowadzenie testów sorpcji-desorpcji gazów na węglu metodą objętościową, następnie układu do pomiaru odkształceń i kolejno układu do monitorowania emisji akustycznej.

Schemat blokowy stanowiska badawczego przedstawiono na rys. 1. Zasadniczymi elementami układu pomiarowego do przeprowadzenia testów sorpcja-desorpcja gazów metodą objętościową były: (i) 2 komory próżniowo-ciśnieniowe (pomiarowa SC i referencyjna RC), obie termostatowane, co pozwalało na prowadzenie pomiarów w stałej temperaturze (298 K); (ii) system zaworów próżniowo-ciśnieniowych (V1 - V5); (iii) dwa precyzyjne mierniki ciśnienia (P) skalibrowane dla przedziału ciśnień stosowanych w eksperymentach; (iv) pompa próżniowa oraz butla z gazem.

Objętości komór SC i SR oraz martwą objętość SC (objętość komory niezajęta przez próbkę) wyznaczono przy użyciu helu w procedurze kalibracyjnej.

Komorę pomiarową SC stanowiła komora ciśnieniowo-próżniowa zaopatrzona w stalowy falowód w kształcie walca oraz sześć przepustów. Falowód, uszczelniony oringami, częściowo znajdował się wewnątrz komory, stanowiąc podstawę, na której mocowano badaną próbkę węgla, natomiast do jego części znajdującej się na zewnątrz komory przymocowany był czujnik AE. Falowód i przepusty umożliwiały połączenie komory z dwoma torami pomiarowymi: rejestracji AE i odkształceń sorpcyjnych.

Emisję akustyczną indukowaną w węglu procesami sorpcji-desorpcji gazu monitorowano za pomocą układu pomiarowego, który składał się z detektora AE (typ SE1000-HI, z wbudowanym przedwzmacniaczem 40-90dB, produkcji DECI) szerokopasmowego i niskosumowego przedwzmacniacza ładunku oraz cyfrowej aparatury sejsmoakustycznej AEA. Sygnały sejsmoakustyczne z wyjścia detektora podawane były na przedwzmacniacz ładunku. Po wstępnym wzmocnieniu sygnał przekazywany był do kolejnych bloków funkcjonalnych cyfrowego analizatora AE, który poprzez interfejs połączony był z komputerem. Pakiet specjalistycznych programów komputerowych umożliwiał przeprowadzenie analizy badanej AE, zarówno w dziedzinie czasu, jak i częstotliwości.



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego [33]

Fig. 1. Schematic diagram of equipment in use to monitor strains and AE induced in coal samples by gas sorption (Majewska et al. 2009)

Analiza ta dotyczyła tzw. tradycyjnych parametrów AE, takich jak: aktywność akustyczna, intensywność wyzwalanej energii, średnia energia sygnałów oraz widmo częstotliwościowe wybranych sygnałów AE. Układ pozwala na monitorowanie AE w paśmie 100 Hz - 100 kHz. Podczas prowadzonych badań, biorąc pod uwagę wszystkie współpracujące ze sobą urządzenia, ustalono pasmo 10 - 100 kHz, całkowite wzmocnienie 90 dB.

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 zakończeniu pomiarze przesyłane na dysk twardego podłączonego komputera PC. Zakres pomiarowy miernika wynosi w przybliżeniu 4 promille przy rozdzielczości 0.001 promilla. Do pomiarów odkształceń używane były tensometry papierowe typu RL120 produkcji krajowej.

Próbki węgla, przed umieszczeniem ich w komorze pomiarowej, oklejone zostały w połowie wysokości tensometrami, po 2 na dwóch przeciwległych ściankach na każdej z nich dla pomiaru odkształceń równoległych i prostopadłych względem osi próbki, a tym samym prostopadłych ϵ_T i równoległych ϵ_L do uwarstwienia (próbki były wycięte prostopadle do warstwowania). Pomierzone wartości ϵ_L i ϵ_T pozwalały na obliczenie odkształcenia objętościowego próbki ϵ_v z zależności: $\epsilon_v = \epsilon_L + 2 \epsilon_T$.

3.1. Procedura pomiarowa

Dla zachowania identycznych warunków początkowych każdy eksperyment zaczynał się odgazowaniem komór SC i RC do próżni 10^{-5} Pa. W celu zwiększenia efektywności „oczyszczenia powierzchni węgla” z uprzednio zasorbowanych gazów i par, a w szczególności z przestrzeni mikroporów zastosowano wielokrotnie „przepłukiwanie” helem ($p_{He} = 80$ mm Hg).

Pojedynczy test przebiegał w następujących etapach:

1. separacja komór SC i RC poprzez zamknięcie zaworu V2,
2. pomiar ciśnienia w komorach,
3. otwarcie zaworu V1 i wpuszczenie gazu z butli do komory RC, zamknięcie zaworu V1 i pomiar ciśnienia w komorze,
4. otwarcie zaworu V2, dozowanie gazu do komory pomiarowej S.C., a następnie zamknięcie zaworu,
5. pomiar ciśnienia w komorze RC,
6. start procesu sorpcji i równoczesnych pomiarów zmian ciśnienia w komorze pomiarowej SC (początkowo co 1 s, a potem co 10 s), oraz zmian indukowanych odkształceń i emisji akustycznej (w 1-minutowych interwałach); zakończenie sorpcji, gdy ciśnienie w komorze pomiarowej nie ulegało zmianom w okresie co najmniej 10 godzin,
7. wypuszczenie gazu z SC i redukcja ciśnienia do około 0.1 MPa; pobranie próbki gazu do analizy chromatograficznej w przypadku gdy sorbatem była mieszanina gazów,
8. równoczesne monitorowanie zmian ciśnienia, odkształceń i AE podczas desorpcji, początek rejestracji po upływie 1 minuty od momentu wypuszczenia gazu z komory pomiarowej.

W przypadku następujących po sobie kolejnych testów sorpcja/desorpcja po punkcie 8, próbka węgla była poddawana odgazowaniu i powtarzano procedurę pomiarową wg punktów 1 - 8.

4. Emisja akustyczna i odkształcenia objętościowe indukowane w węglu sorpcją gazu (CO_2 , CH_4 , CO_2+CH_4)

Emisję akustyczną generowaną w węglu procesami sorpcji/desorpcji gazu opisano za pomocą dwóch tradycyjnych parametrów AE, określonych dla grupy sygnałów wygenerowanych w pewnym obszarze (lub objętości) i zarejestrowanych w zadanym interwale czasu [44]:

- umowna intensywność energii - suma energii umownych sygnałów zarejestrowanych w jednostce czasu,
- intensywność skumulowana E_{sk} - całkowita ilość energii wyzwolonej z danej objętości skały od pewnego czasu $t = 0$ do określonego czasu t .

Oba parametry przedstawiono w jednostkach umownych.

Rozwój odkształceń indukowanych w węglu procesami sorpcji/desorpcji gazu przedstawiony został w postaci przebiegu kinetyk odkształceń objętościowych (ϵ_v).

Badania z użyciem mieszanin binarnych prowadzono dla mieszanin gazów o następującym składzie procentowym (obj.): 25% CO_2 + 75% CH_4 ; 50% CO_2 + 50% CH_4 oraz 75% CO_2 + 25% CH_4 [33]. W artykule przedstawione zostały wyniki tylko dla mieszaniny 50% CO_2 + 50% CH_4 .

Zmiany emisji akustycznej i odkształceń omówiono kolejno dla dwóch typów węgla: typ 41 (CA) i typ 34.2 (CA).

Rozkłady wybranych parametrów AE i odkształceń objętościowych przedstawiono na rysunkach 2 i 3.

Charakterystyki sejsmoakustyczne wykazują istotne różnice w zależności od typu badanego węgla oraz użytego sorbatu. Dotyczą one przede wszystkim poziomu rejestrowanej emisji oraz jej rozwoju podczas procesu sorpcji. Wyraźnie wyższy poziom AE towarzyszy sorpcji CO_2 aniżeli sorpcji CH_4 , zarówno dla węgla CA, jak i CK (dla czytelności wykresów nie można było zastosować jednakowej skali, co utrudnia porównanie). Największa AE rejestrowana jest podczas pierwszych kilku godzin sorpcji CO_2 , następnie obserwuje się hiperboliczny spadek AE. Natomiast rozkład AE indukowanej sorpcją CH_4 jest wyraźnie odmienny (rys. 2c, d i rys. 3b, e), emisja akustyczna jest zdecydowanie niższa, bardzo charakterystyczne są okresy zupełnego braku emisji, szczególnie widoczne w przypadku węgla CA. Poziom AE podczas sorpcji mieszaniny 50% CO_2 + 50% CH_4 jest 8 razy niższy w porównaniu z AE indukowaną sorpcją CO_2 i około 4 razy wyższy niż w przypadku sorpcji CH_4 .

Zmiany odkształceń i AE rosły zgodnie, co dało podstawy do podjęcia próby poszukania korelacji pomiędzy nimi (rys. 4). Dane eksperymentalne opisano zależnością

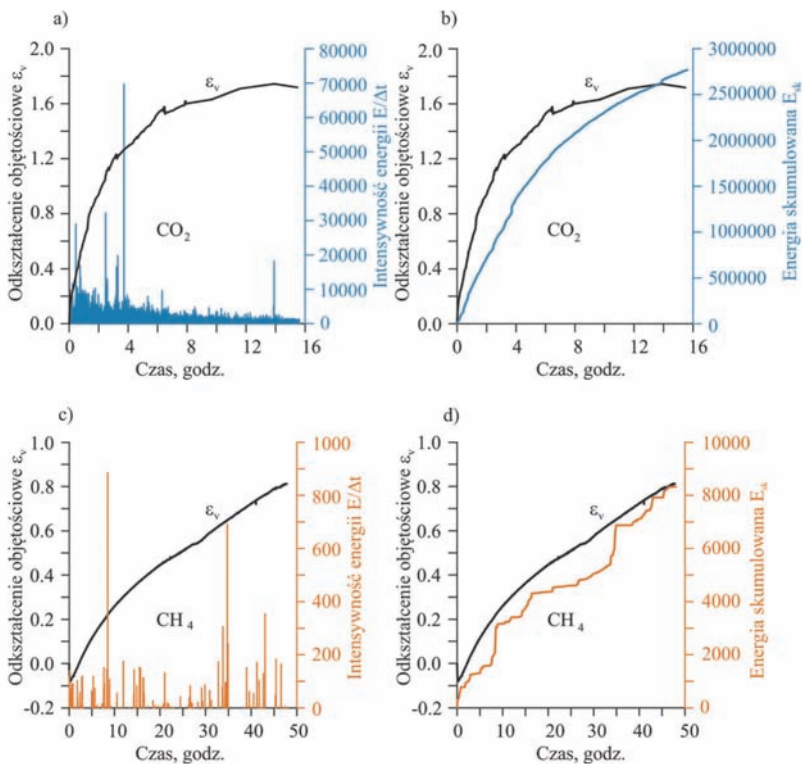
$$\epsilon_v = \exp(a \ln \sum E - b) \quad (4.1)$$

gdzie ϵ_v jest odkształceniem objętościowym, $\sum E$ jest skumulowaną intensywnością energii, a i b są stałymi zależnymi od własności węgla. Na obecnym etapie nie jest wyjaśnione ich znaczenie fizyczne. Stała a wynosiła około 0.5, natomiast wartość b oscylowała wokół 3.5.

Wzajemne relacje pomiędzy kinetykami odkształceń objętościowych i emisji akustycznej przedstawione na rysunku 3, wskazują na widoczną zgodność przebiegu zmian odkształceń objętościowych i AE, co może sugerować istnienie wspólnych źródeł tych zjawisk.

Najistotniejsze różnice w rozwoju odkształceń objętościowych, indukowanych odpowiednio sorpcją CO_2 i CH_4 , ilustrują rysunki 2c, d oraz rysunek 5.

W przypadku CO_2 , zdecydowana większość odkształceń objętościowych węgla przypada na pierwsze 10 godzin jego ekspozycji na działanie CO_2 . Pęcznienie, po początkowym szybkim wzroście, osiąga maksimum (ok. 1.4%), a następnie stopniowo maleje z czasem. Przyczyn opisanego spadku odkształceń badanego węgla może być kilka.



Rys. 2. Zmiany AE i odkształceń objętościowych węgla CA podczas sorpcji CO_2 (a, b) oraz CH_4 (c, d)
 Fig. 2. Changes of AE and volumetric strain during sorption of CO_2 (a, b) or/and CH_4 (c, d) for coal CA

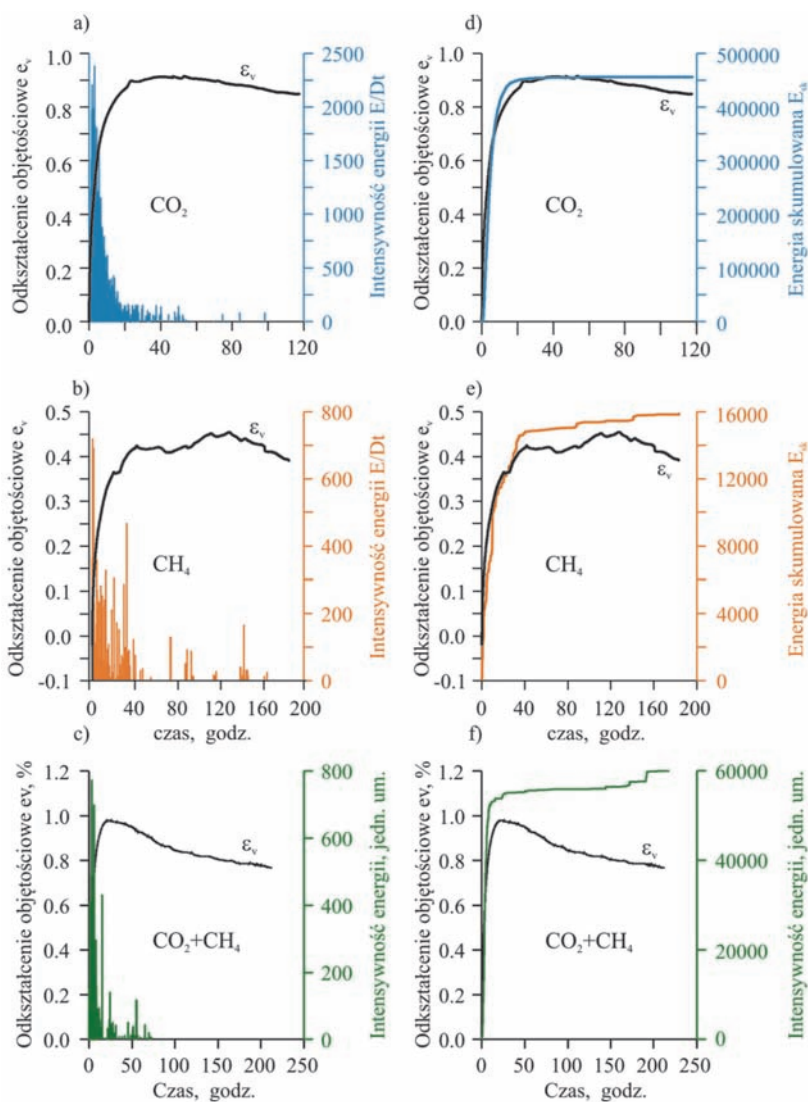
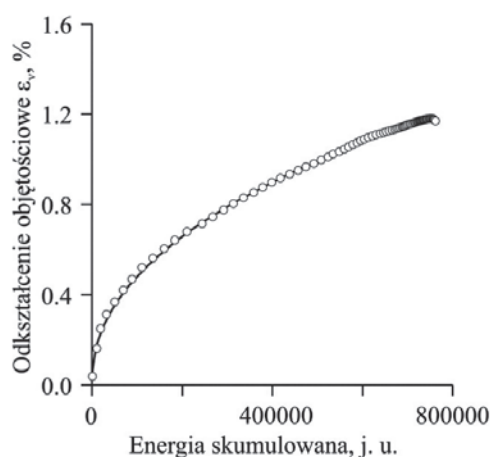


Fig. 3. Zmiany AE i odkształceń objętościowych węgla CK podczas sorpcji pojedynczych gazów i ich mieszaniny binarnej
 Fig. 3. Changes of AE and volumetric strain during sorption of gases for coal CK

Po pierwsze, na zmiany odkształceń objętościowych węgla mają wpływ dwa procesy, a mianowicie pęcznienie węgla na skutek adsorpcji i absorpcji CO_2 oraz kontrakcja matrycy węglowej na skutek ciśnienia gazu wolnego w szczelinach i porach [39]. Po drugie, jest bardzo prawdopodobne, że skład maceralny i obecność intensywnej sieci spękań mogą być odpowiedzialne za obserwowane zmiany. Omawiane próbki węgla zawierają dużo wityrnytu i inertynitu. Można przyjąć, że w wyniku absorpcji CO_2 pęcznieją macerały grupy wityrnytu, co prowadzi do kompresji w obszarach o większej porowatości (np. inertynit) lub z otwartymi spękaniami. Może się zdarzyć, że kompresja zdominuje rozszerzalność, co zaznaczy się jako spadek odkształceń objętościowych. To wyjaśnienie znajduje potwierdzenie w badaniach Karacana [12], który wykazał, że pęcznienie węgla indukowane sorpcją CO_2 jest procesem heterogenicznym, zależnym od składu maceralnego badanego węgla, a wielkości pęcznienia i kontrakcji zmieniały się pomiędzy $\pm 15\%$.



Rys. 4. Zależność pomiędzy emisją akustyczną a odkształceniami objętościowymi indukowanymi sorpcją gazu

Fig. 4. Relationship between volumetric strain and cumulative AE energy induced in coal by gas sorption; the dotted line represent the experimental data, whereas the solid black curve are the fits using equation (1)

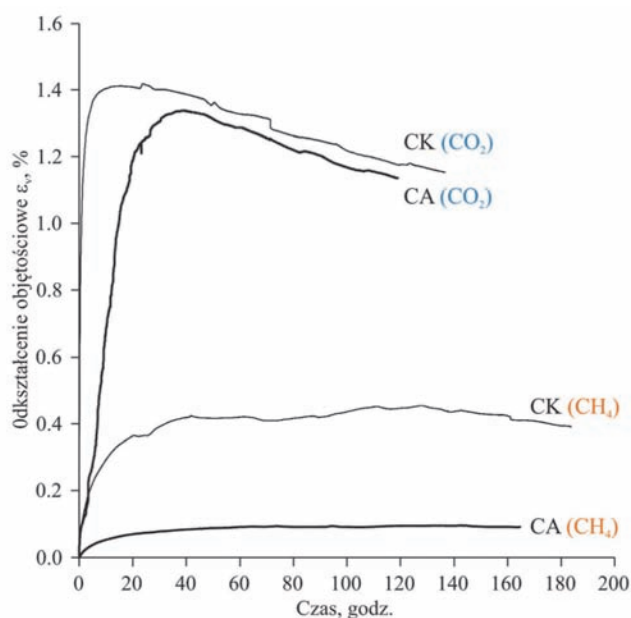


Fig. 5. Kinetyki odkształceń objętościowych indukowanych sorpcją gazu (CO_2 , CH_4)

Fig. 5. Volumetric strain in relation to time

Natomiast odkształcenia objętościowe indukowane w węglu sorpcją CH_4 wykazują zdecydowanie odmienny charakter rozwoju w trakcie eksperymentu. Odkształcenia objętościowe rosną we wczesnej fazie procesu, ale stosunkowo szybko osiągają stan bliski równowadze. Cechą charakterystyczną odkształceń węgla CA jest obserwowany efekt skurczu matrycy węglowej na samym początku procesu sorpcji metanu (rys. 2c, d). Można przypuszczać, że podczas wstępnej fazy procesu sorpcji metanu efekt kompresji porów na skutek działania ciśnienia hydrostatycznego gazu wpuszczonego do komory ciśnieniowej jest większy niż rozszerzalność spowodowana sorpcją CH_4 . Kinetyki odkształceń objętościowych indukowanych sorpcją mieszaniny binarnej (50/50) w węglu CA i CK przedstawiono na rys. 6.

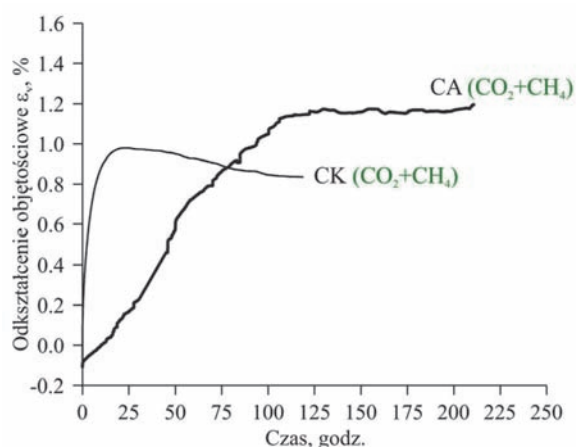


Fig. 6. Kinetyki odkształceń objętościowych indukowanych sorpcją mieszaniny binarnej (CO_2+CH_4)

Fig. 6. Volumetric strain in relation to time

W węglu CA, na samym początku procesu sorpcji występuje skurcz matrycy węglowej pod wpływem ciśnienia hydrostatycznego, a następnie postępuje stopniowe pęcznienie węgla. Po osiągnięciu maksymalnej wartości, odkształcenie objętościowe nie wykazuje tendencji wzrostowej i utrzymuje się na tym samym poziomie. Natomiast odkształcenia objętościowe węgla CK, po początkowym szybkim wzroście, osiągają maksimum, a następnie stopniowo maleją z czasem.

Analiza odkształceń objętościowych węgla CA i CK dla tych samych sorbatów prowadzi do następujących wniosków:

- podczas sorpcji CO_2 węgiel CA i CK doznają podobnego odkształcenia objętościowego,
- podczas sorpcji CH_4 odkształcenie objętościowe węgla CA jest około 5 razy mniejsze od odkształcenia, którego doznał węgiel CK,
- podczas sorpcji mieszaniny binarnej odkształcenie objętościowe węgla CA jest o około 20% większe od odkształcenia, którego doznał węgiel CK,
- wielkość odkształcenia objętościowego węgla CA podczas sorpcji CO_2 jest około 20 razy większa od odkształcenia zarejestrowanego w trakcie sorpcji CH_4 , a dla węgla CK jest 4 razy większa.

W celu pełniejszego objaśnienia zaobserwowanych różnic w oddziaływaniach molekuł gazu z matrycą węglową należy wziąć pod uwagę również odmienną strukturę molekularną węgla i metanu. Cząsteczka CO_2 ma kształt sferocylindryczny (długość 5.8 Å i szerokość 3.7 Å), cechuje ją duży moment kwadrupolowy, który decyduje o podwyższeniu energii oddziaływań cząsteczki z matrycą węglową. Cząsteczki CO_2

z uwagi na niewielkie rozmiary, kształt i niską energię aktywacji mogą swobodnie penetrować strukturę substancji węglowej. Dominującym mechanizmem sorpcji CO_2 na węglu jest więc objętościowa adsorpcja, aczkolwiek udział absorpcji jest znaczący.

W przypadku sorpcji CH_4 powierzchniowa adsorpcja i absorpcja są głównymi podprocesami zachodzącymi w układzie węgiel-metan. Dzieje się tak, ponieważ sferyczna cząsteczka metanu początkowo podlega adsorpcji fizycznej, a dopiero na skutek dłuższego kontaktu węgla z metanem w wyniku dyfuzji cząsteczek CH_4 w fazę molekularną i elastyczną fazę chłonną i relaksacji łańcuchów makromolekularnych, cząsteczki metanu wnikają do wnętrza struktury węgla. Sorpcja metanu na węglu ma złożony charakter adsorpcyjno-absorpcyjny [38].

Ponadto, należy wziąć pod uwagę temperaturę, w której prowadzone były eksperymenty (298°K). W tej temperaturze CO_2 jest poniżej swojej temperatury krytycznej i zachowuje się jak sorbat w stanie pary, podczas gdy metan jest powyżej swojej temperatury krytycznej i zachowuje się jak gaz.

Bardzo ważne informacje uzyskano badając zależność pomiędzy odkształceniami objętościowymi węgla a ilością pochłoniętego gazu podczas procesu sorpcji (rys. 7 i 8).

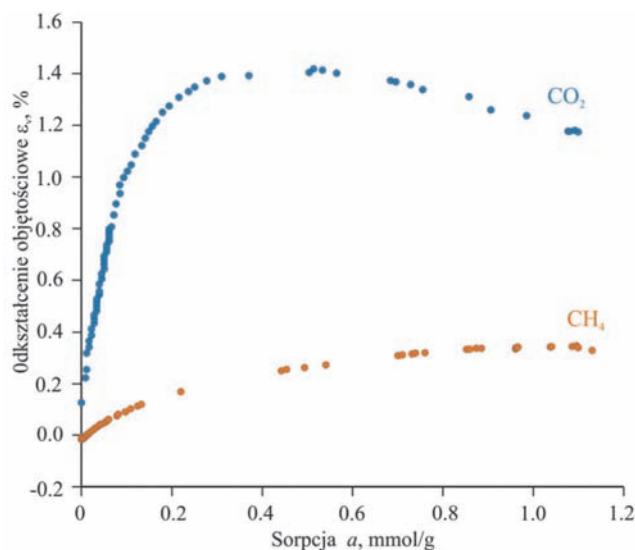
Charakter tej zależności był dla nas niespodziewany, bowiem generalnie, z bardzo nielicznymi wyjątkami [9, 40], przyjmuje się, że pęcznienie węgla jest praktycznie proporcjonalne do ilości pochłoniętego sorbatu [np. 1, 5, 8, 13, 16].

Krzywe na rysunku 7 wskazują, że wielkość odkształceń objętościowych dla identycznych ilości sorbowanego gazu jest wyraźnie większa dla CO_2 . Rozwój odkształceń objętościowych dla CO_2 jest inny niż w przypadku CH_4 . Odkształcenia rosną gwałtownie na początku sorpcji CO_2 , osiągają swoją

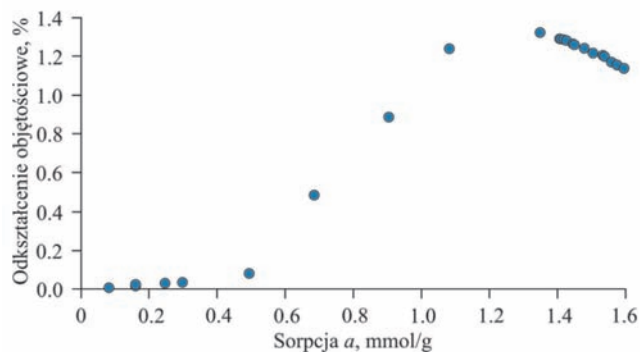
maksymalną wartość, a następnie zaczynają powoli maleć mimo wzrastającej ilości sorbowanego gazu. Ilość zasorbowanego CO_2 , po przekroczeniu której obserwuje się spadek odkształceń odpowiada w przybliżeniu połowie pojemności sorpcyjnej danej próbki węgla. W przypadku węgla CA (rys. 8) początkowemu wzrostowi ilości sorbowanego CO_2 nie towarzyszy wzrost pęcznienia, dopiero po przekroczeniu pewnej wartości zasorbowanego gazu pęcznienie zaczyna rosnąć i po osiągnięciu maksymalnej wartości obserwuje się jego spadek (od około 75% pojemności sorpcyjnej).

Podczas wstępnego etapu sorpcji CH_4 odkształcenia objętościowe również rosną (rys. 9), ale mniej dynamicznie niż w przypadku sorpcji CO_2 , dążą do wartości maksymalnej i szybko osiągają stan bliski równowagi. W przypadku obu sorbatów nie ma liniowej zależności pomiędzy odkształceniami objętościowymi a ilością sorbowanego gazu, jeśli rozpatrywać całość procesu sorpcji. Natomiast w początkowym stadium sorpcji CO_2 , kiedy odkształcenia gwałtownie rosną, można przyjąć, że zależność ta ma liniowy charakter.

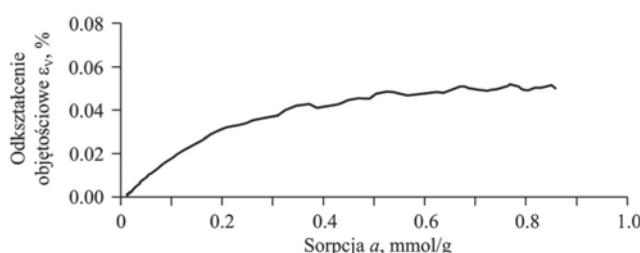
Zależność pomiędzy odkształceniami objętościowymi węgla a ilością pochłoniętego gazu podczas procesu sorpcji mieszaniny binarnej przedstawia rys. 10. Zależności te dla obu typów badanego węgla są zdecydowanie odmienne. Dla węgla CK zależność ta ma charakter bardzo podobny do opisanej powyżej zależności dla CO_2 (rys. 7). Odkształcenia objętościowe rosną dość gwałtownie, na początku sorpcji osiągają stosunkowo płaskie maksimum dla pewnej ilości zasorbowanego gazu, a następnie zaczynają powoli maleć mimo wzrastającej ilości sorbowanego gazu. Węgiel CA zachowuje się zupełnie inaczej, na obecnym etapie badań trudno pokusić się o pełną analizę obserwowanych zachowań badanego węgla.



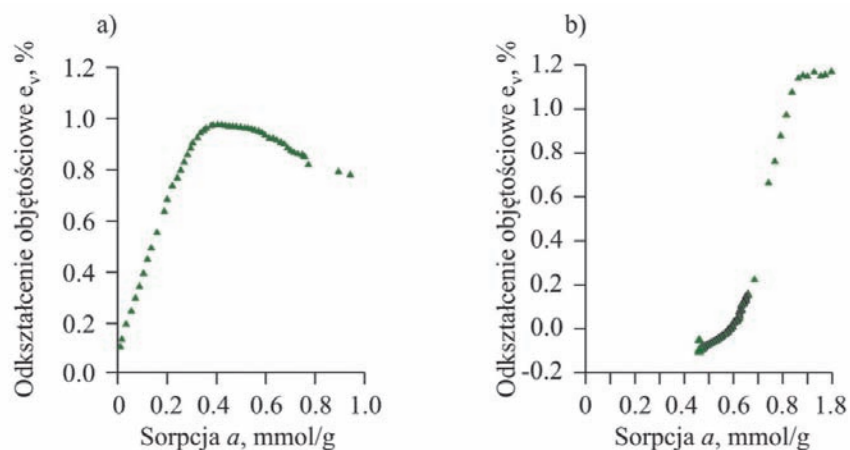
Rys. 7. Zależność pomiędzy odkształceniami objętościowymi a ilością zasorbowanego gazu dla próbek węgla CK [33]
Fig. 7. Relationship between the volumetric strain and the amount of sorbed gas for coal CK



Rys. 8. Zależność pomiędzy odkształceniami objętościowymi a ilością zasorbowanego CO_2 dla węgla CA [34]
Fig. 8. Relationship between the volumetric strain and the amount of sorbed CO_2 for coal CA

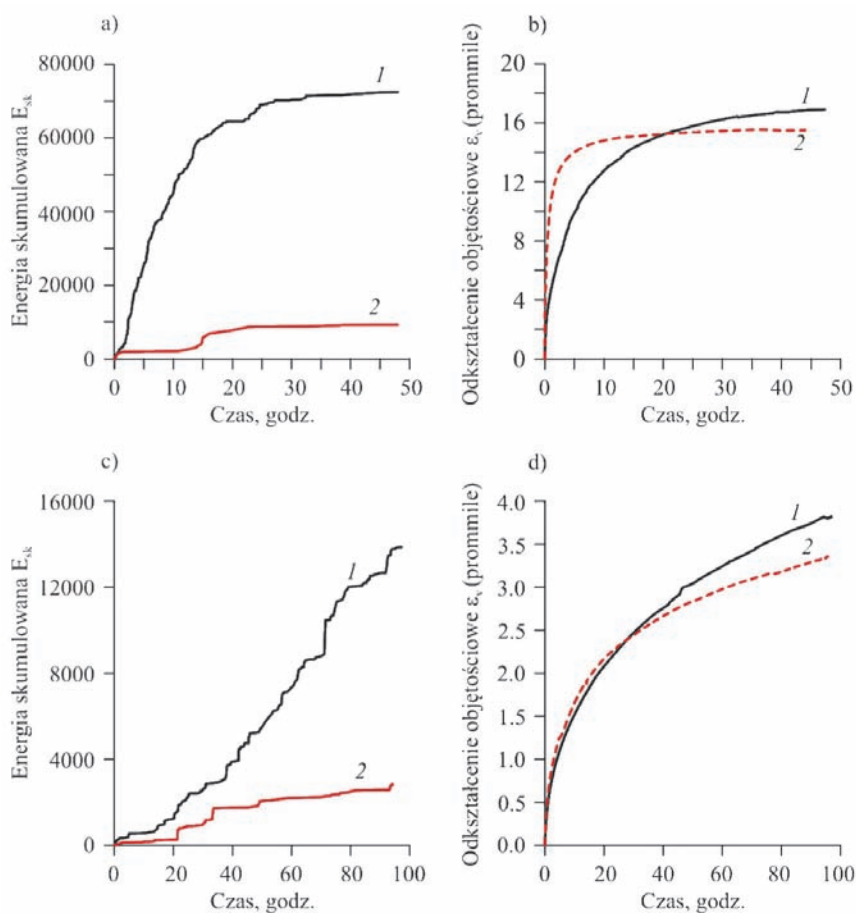


Rys. 9. Zależność pomiędzy odkształceniami objętościowymi a ilością zasorbowanego CH_4 dla węgla CA
Fig. 9. Relationship between the volumetric strain and the amount of sorbed methane for coal CA



Rys. 10. Zależność pomiędzy odkształceniami objętościowymi a ilością zabsorbowanej mieszaniny binarnej: (a) dla węgla CK oraz (b) dla węgla CA [33, 34]

Fig. 10. Relationship between the volumetric strain and the amount of sorbed binary gas mixture for coal CK (a) and for coal CA (b)



Rys. 11. Zmiany AE i odkształceń objętościowych węgla CK podczas dwóch kolejnych cykli sorpcji gazu: CO_2 (a, b) oraz CH_4 (c, d)

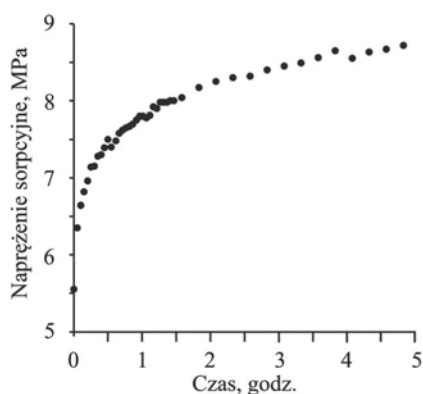
Fig. 11. Changes of AE and volumetric strain induced in coal CK during two successive cycles of gas sorption: CO_2 (a, b) and CH_4 (c, d)

Przedstawiony rozwój odkształceń objętościowych może mieć istotne znaczenie dla symulacji zmian przepuszczalności pokładu podczas zatłaczania CO_2 i w trakcie jego magazynowania. O ile nam wiadomo, zaobserwowany przez nas charakter pęcznienia węgla nie był do tej pory opisany w literaturze.

Z uwagi na ograniczoną objętość artykułu kolejne dwa eksperymenty nie zostały szczegółowo opisane, a jedynie przedstawiono najważniejsze otrzymane rezultaty.

Rozkłady parametrów AE oraz kinetyki odkształceń uzyskane podczas cyklicznych testów sorpcji/desorpcji (rys. 11) wskazują, że każdy z cykli sorpcji gazu odbywał się na węglu o nieco innej strukturze. Można założyć, że wzajemne oddziaływanie molekuł gazu z matrycą węglową w pierwszym cyklu, a następnie proces odgazowywania próbki węgla przed następnym cyklem sorpcji, spowodowały istotne zmiany w strukturze węgla, manifestujące się podczas badań zmianami charakteru i wielkości indukowanej sorpcją gazu AE oraz odkształceń. [29, 35-36]. Z punktu widzenia sekwestracji CO_2 istotny jest fakt, że odkształceniom objętościowym węgla pod wpływem sorpcji CO_2 towarzyszy przegrupowanie elementów strukturalnych, które w zależności od stopnia metamorfizmu węgla, ma różny kierunek [10-11, 15].

Testy sorpcji prowadzone na bliźniaczych próbkach swobodnych i skrzepowanych [37] wykazały, że zastosowa-



Rys. 12. Rozwój naprężenia podczas sorpcji CO_2 na skrzepowanej próbce węgla CK [37]

Fig. 12. Development of stress induced in confined coal sample during CO_2 sorption

nie osiowego naprężenia spowodowało rozwój naprężenia wewnątrz próbki (self-stressing) oraz redukcję zarówno AE jak i odkształceń objętościowych odpowiednio o 60% i 80% (rys. 12 i rys. 13).

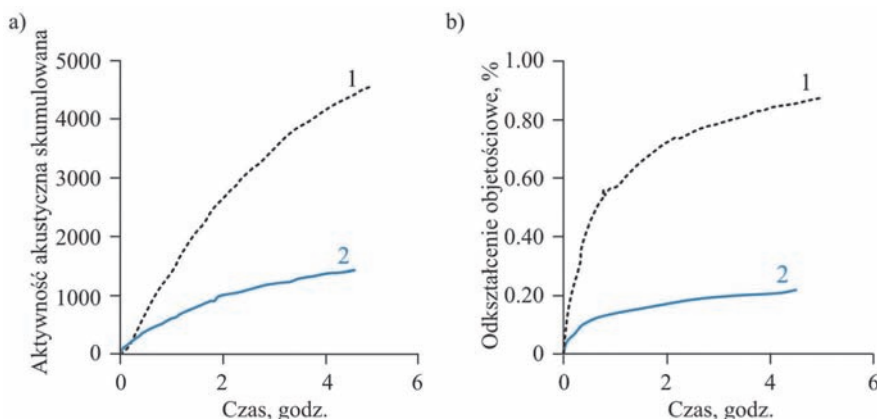
Rozwój naprężenia wewnętrznego może prowadzić, z jednej strony, do pęknięcia pokładu węgla i zwiększenia przepuszczalności, ale także należy wziąć pod uwagę możliwość penetracji CO_2 do skał towarzyszących. Opisane badania mogą stanowić przyczynek do pełniejszego poznania wpływu stanu naprężeń na reakcję pokładu węgla na sorpcję ditlenku węgla.

Przeprowadzone badania emisji akustycznej węgla wskazują na możliwość wykorzystania metody sejsmoakustycznej jako nieinwazyjnego narzędzia do charakterystyki układu: węgiel kamienny-gazy kopalniane. Metoda ta może być również perspektywiczna w aspekcie kontrolnego monitoringu przepływu gazu w obrębie pokładu i skał towarzyszących.

5. Podsumowanie

Najważniejsze wyniki uzyskane w prowadzonych badaniach:

- Charakterystyki sejsmoakustyczne i kinetyki odkształceń wykazują istotne różnice w zależności od typu badanego węgla i rodzaju użytego sorbatu.
- Wzajemne relacje pomiędzy kinetykami odkształceń objętościowych i emisji akustycznej wskazują na istnienie wspólnych źródeł tych zjawisk.
- Stwierdzono nieliniową zależność pomiędzy odkształceniami objętościowymi a ilością sorbowanego gazu, a ponadto jej odmienny charakter, zależny od typu węgla i rodzaju użytego sorbatu (CO_2 , CH_4 , CO_2+CH_4). Nowe informacje o charakterze zmian odkształceń objętościowych węgla mogą mieć istotne znaczenie dla CO_2 - ECBM, zarówno na etapie projektowania, jak i predykcji skutków iniekcji CO_2 , z punktu widzenia długotrwałego składowania tego gazu.
- Zaobserwowano zjawisko indukowania naprężenia sorpcyjnego w węglu jako skutek sorpcji CO_2 zachodzącej na węglu poddanym zewnętrznym naprężeniom. Rozwój naprężenia wewnętrznego może prowadzić do spękań pokładu węgla i zwiększenia jego przepuszczalności, ale także należy wziąć pod uwagę możliwość penetracji CO_2 do skał towarzyszących.



Rys. 13. Zmiany AE i odkształceń objętościowych w próbce nieskrępowanej (1) i skrzepowanej (2)

Fig. 13. Changes of AE (a) and volumetric strain (b) in unconfined (1) and confined (2) samples

– Emisja akustyczna i odkształcenia objętościowe zarejestrowane podczas kolejnych cykli sorpcja-desorpcja gazów wskazują na przebudowę struktury węgla na skutek pierwszego kontaktu węgla z sorbatem. Zmiany w strukturze węgla, manifestujące się podczas cyklicznych testów sorpcji zmianami charakteru i wielkości indukowanej sorpcją gazu emisji akustycznej oraz odkształceń, są istotne z punktu widzenia sekwestracji CO₂ ponieważ odkształceniom objętościowym węgla pod wpływem sorpcji CO₂ towarzyszy przegrupowanie elementów strukturalnych, które w zależności od stopnia metamorfizmu węgla, ma różny kierunek.

Przeprowadzone badania emisji akustycznej węgla wskazują na możliwość wykorzystania metody sejsmoakustycznej jako nieinwazyjnego narzędzia do charakterystyki układu: węgiel kamienny-gazy kopalniane. Metoda ta może być również perspektywiczna w aspekcie kontrolnego monitoringu przepływu gazu w obrębie pokładu i skał towarzyszących.

Literatura

- Bustin M., R., Cui X., Chikatamarla, L.: Impacts of volumetric strain on CO₂ sequestration in coals and enhanced CH₄ recovery. *AAPG Bulletin* 92, 1, 2008, 15-29.
- Ceglarska-Stefańska G., Czapliński A.: Correlation between sorption and dilatometric processes in hard coals. *Fuel* 72, 1993, 413-417.
- Ceglarska-Stefańska G., Zarębska K.: Expansion and contraction of variable rank coals during the exchange sorption of CO₂ and CH₄. *Adsorption Science & Technology* 20, 2002, 49-62.
- Ceglarska-Stefańska G., Zarębska K.: Sorption of carbon dioxide-methane mixtures, *International Journal of Coal Geology* 62, 4, 2005, 211-222.
- Cui X., Bustin M. R., Chikatamarla L.: Adsorption-induced coal swelling and stress: Implications for methane production and acid gas sequestration into coal seams. *Journal of Geophysical Research* 112, B10202, 2007, 1-16.
- Day S., Fry R., Sakurovs R.: Swelling of Australian coals in supercritical CO₂. *International Journal of Coal Geology* 74, 2008, 41-52.
- Hardy H.R., Jr.: *Acoustic Emission/Microseismic Activity. Vol. 1. Principles, Techniques, and Geotechnical Applications*, A.A. Balkema Publishers, 2003.
- Harpalani S., Chen G.: Estimation of changes in fracture porosity of coal with gas emission. *Fuel* 74, 1995, 1491-1498.
- Harpalani S.: Gas flow characterisation of Illinois coal. ICCI Project No. 03-1/7 1B-2. Final Technical Report, 2005.
- Hsieh S.T. and Duda J. L.: Probing coal structure with organic vapor sorption, *Fuel* 66, 1987, 170-178.
- Karacan C.Ö.: Heterogeneous sorption and swelling in confined and stressed coal during CO₂ injection. *Energy and Fuels* 17, 2003, 1595-1608.
- Karacan C.Ö.: Swelling-induced volumetric strains internal to a stressed coal associated with CO₂ sorption. *International Journal of Coal Geology* 72, 2007, 209-220.
- Keleman S.R., Kwiatek L.M.: Physical properties of dry block Argonne Premium bituminous coal related to CO₂, CH₄ and N₂ adsorption. Paper 0711, Proceedings of the 2007 International Coalbed Methane Symposium, Tuscaloosa, Alabama, 2007.
- Larsen J.W.: The effects of dissolved CO₂ on coal structure and properties. *International Journal of Coal Geology* 57, 2004, 63-70.
- Larsen J.W., Flowers R.A., Hall P.J. and Carlson G.: Structural rearrangement of strained coals, *Energy and Fuels* 11, 1997, 998-1002.
- Levine J.R.: Model study of influence of matrix shrinkage on absolute permeability of coal bed reservoirs. *Coalbed Methane and Coal Geology*, 109. Geological Society Special Publication, 1996, 197-212.
- Majewska Z., Marczak H.: The Relationship between Acoustic Emission and Permeability of Rock under Stress. *International Mining Science and Technology*. 9, 1989, 169-179.
- Majewska Z.: Związek wysokoczęstotliwościowej emisji akustycznej górotworu z jego parametrami hydrodynamicznymi. *Zeszyty Naukowe AGH, Geofizyka Stosowana* 1989, z. 4.
- Majewska Z., Majewski St., Marczak H., Mościcki W., Tomecka-Suchoń, S., Ziętek J.: 1994a Acoustic emission of coal induced by: gas and water flow, gas sorption or stress. *Journal of Acoustic Emission* 12, Nos. 3-4/July-December 1994. Published by Acoustic Emission Group, Los Angeles, CA.
- Majewska Z., Majewski St., Mościcki W., Ziętek J., 1994b. Acoustic emission and temperature changes in hard coal during carbon-dioxide sorption-desorption. *Rock Mechanics in Petroleum Engineering Proceedings of SPE/IRSM International Conference Eurock/94*, Delft, Netherlands, 29-31 August 1994. A.A. Balkema, Rotterdam, Brookfield.
- Majewska Z., Lasocki St., Ziętek J.: Spectra of acoustic emission induced in coal by gas sorption. *Acta Montana, IRFM-AF-CR, series A8, No(97)*, 1996.
- Majewska Z., Majewski St., Ziętek J.: Research into the origin of acoustic emission induced in hard coal by gas and water flow. In: *Rockburst and Seismicity in Mines*, ed. S.J. Gibowicz and St. Lasocki. A.A. Balkema Rotterdam Brookfield, 1997.
- Majewska Z., Majewski St., Ziętek J.: Acoustic emission and volumetric sorption expansion of coal. *Proceedings of The Sixth Conference on AE/MA in Geological Structures and Materials. Penn State Univ., USA, June 11-13 Trans. Tech. Publ*, 1998.
- Majewska Z., Mortimer Z.: Fractal description of acoustic emission produced in systems: coal - gas and coal- water. In: *Progress in Acoustic Emission IX. Proc. of 14th International Acoustic Emission Symposium and 5th Acoustic Emission World Meeting. August 9-14, Hawaii, USA, 1998.*
- Majewska Z., Ziętek J.: Acoustic emission generated in systems: coal -carbon dioxide and coal-methane. *Archives of Mining Sciences* 44, 2, 1999, 245-254.
- Majewska Z., Mortimer Z.: Studies of the non-linear dynamics of acoustic emission generated in rocks. *Journal of Acoustic Emission* 18,1-7, Published by Acoustic Emission Group, Los Angeles, CA, USA, 2000.
- Majewska Z., Mortimer Z.: Chaotic behavior of acoustic emission generated in materials under stress. In: *Rockburst and Seismicity in Mines-RaSiM5. South African Institute of Mining and Metallurgy*, 2001, 181-190.
- Majewska Z., Mortimer Z.: Chaotic behavior of acoustic emission induced in hard coal by gas sorption-desorption, *Acta Geophysica* 54, 1, 2006, 50-59.
- Majewska Z., Ziętek J., 2007a. Changes of acoustic emission and strain in hard coal during gas sorption-desorption cycles. *International Journal of Coal Geology* 70, 4, 305-312.
- Majewska Z., Ziętek J., 2007b. Acoustic emission and sorptive deformation induced in coals of various rank by the sorption-desorption of gas. *Acta Geophysica* 55, 3, 324-343.
- Majewska Z., Ziętek J., 2008. Acoustic emission and volumetric strain induced in coal by the displacement sorption of methane and carbon dioxide. *Acta Geophysica* 56, 2, 372-390.
- Majewska Z., Ceglarska-Stefańska G., Majewski S., Ziętek J., Czerw K.: Differential swelling of coal. Accepted for presentation at 25th Annual International Pittsburgh Coal Conference, September 29 - October 2, 2008, Pittsburgh, PA USA, 2008.
- Majewska Z., Ceglarska-Stefańska G., Majewski S., Ziętek J.: Binary gas sorption/desorption experiments on bituminous C coal: Simultaneous measurements of sorption kinetics, volumetric strain and acoustic emission. *International Journal of Coal Geology* 77, 2009, 90-102.
- Majewska Z., Majewski S., Ziętek J., Ceglarska-Stefańska G.: 2010a. Volumetric strain induced in medium-rank coal by sorption of carbon dioxide, methane and their mixture Chapter 4 In: "Carbon Sequestration: Methods, Modeling and Impacts" Editor: Elke Hoch and Siegbert Grunwald, Nova Publishers, New York.

35. *Majewska Z., Majewski S., Ziętek 2010 b.* Swelling of coal induced by cyclic sorption/desorption of gas: Experimental observations indicating changes in coal structure due to sorption of CO₂ and CH₄. *International Journal of Coal Geology* 83.
36. *Majewska Z., Majewski S., Ziętek J.*: Acoustic emission In rocks induced by various stimuli. In: *Theory and uses of acoustic emission*. Ed. Justin K. Burnett, Nova Publishers, New York 2012.
37. *Majewska Z., Majewski S., Ziętek J.*: Swelling and acoustic emission behavior of unconfined and confined coal during sorption of CO₂. *International Journal of Coal Geology* 116-117, 2013, 17-25.
38. *Milewska-Duda J.*: The coal-sorbate system in the light of the theory of polymer solutions, *Fuel* 72, 1993, 419-425.
39. *Pan Z., and L.D. Connell*: A theoretical model for gas adsorption-induced coal swelling, *International Journal of Coal Geology* 69, 2007, 243-252.
40. *Pekot L.J., Reeves S.R.*: Modeling coal matrix shrinkage and differential swelling with CO₂ injection for enhanced coalbed methane recovery and carbon sequestration applications. Topical report, Contract No. DE-FC26-00NT40924, U.S. DOE, Washington, DC, 14, 17, 2002.
41. *Reucroft P.J., Patel H.*: Gas induced swelling in coal. *Fuel* 65, 1986, 816-820.
42. *Robertson E.P., Christiansen R.L.*: Measurements of sorption - induced strain, Presented at the 2005 International Coalbed Methane Symposium, Tuscaloosa, Alabama, 17-19 May. Paper 0532, 2005.
43. *Walker P.L., Verma S.K., Rivera-Utrill J., Davis A.*: Densities, porosities and surface areas of coalmaurals as measured by their interactions with gases, vapours and liquids . *Fuel* 67, 1988, 1615.
44. *Zuberek W.*: Wykorzystanie efektu emisji sejsmoakustycznej w geotechnice. Publ. of the Inst. Geoph. Pol. Acad. Sc., M-11 (214), PWN, Warszawa, Łódź 1988.

NACZELNY REDAKTOR

w zeszycie 1-2/2010 Przeglądu Górniczego, zwrócił się do kadr górniczych z zachętą do publikowania artykułów ukierunkowanych na wywołanie

POLEMIKI – DYSKUSJI.

Trudnych problemów, które czekają na rzetelną, merytoryczną wymianę poglądów – jest wiele! Od niej – w znaczącej mierze – zależy skuteczność praktyki i nauki górniczej w działaniach na rzecz bezpieczeństwa górniczego oraz postępu technicznego i ekonomicznej efektywności eksploatacji złóż.

**Od naszego wysiłku w poszukiwaniu najlepszych rozwiązań
– zależy przyszłość polskiego górnictwa!!!**