

## WPŁYW PRESORPCJI METANU NA ZMIANY WYMIARÓW ZEWNĘTRZNYCH WĘGLA KAMIENNEGO PODCZAS SORPCJI DITLENKU WĘGLA

### THE EFFECTS OF METHANE PRESORPTION ON THE VARIATIONS OF EXTERNAL DIAMETERS OF HARD COALS DURING THE SORPTION OF CARBON DIOXIDE

KATARZYNA ZARĘBSKA<sup>1</sup>

**Abstrakt.** W pracy przedstawiono badania mające na celu obserwację zachowania węgla kamiennego podczas gromadzenia w nim gazów kopalnianych i zmianę jego wymiarów zewnętrznych związaną z tym procesem. Podczas sorpcji gazów następuje zwiększenie wymiarów węgla, natomiast podczas desorpcji jego kontrakcja. Otrzymane wyniki badań wskazują, że węgiel bardziej rozszerza się w kierunku prostopadłym ( $\epsilon_{\perp}$ ) do uławicenia niż w kierunku równoległym ( $\epsilon_{\parallel}$ ). Zarówno dla procesów sorpcyjnych, jak i dylatometrycznych osiągnięcie stanu równowagi następuje szybciej w układach węgiel–dیتlenek węgla niż węgiel–metan. Mimo, że węgle kamienne w procesie sorpcji chłoną  $\text{CO}_2$  ponad dwukrotnie więcej ditlenku węgla niż metanu, ich deformacja sorpcyjna jest około trzy razy większa podczas sorpcji ditlenku węgla w porównaniu z metanem. Z przeprowadzonych badań wynika, że zatłoczenie ditlenku węgla do złoże metanowego, może być przyczyną, przy braku możliwości rozszerzania węgla w złoże, zwiększenia naprężeń w górotworze i w konsekwencji zmiany przepuszczalności złoże.

**Słowa kluczowe:** presorpcja  $\text{CO}_2$ , zatłaczanie  $\text{CO}_2$ , węgiel kamienny, rozszerzalność/kontrakcja.

**Abstract.** Experiments were performed to investigate the hard coal behaviour while accumulating mine gases and the changes in its external dimensions that accompany this process. Sorption of mine gases brings about an increase of external dimensions of coal, and their desorption is accompanied by coal contraction. The results show that coal expansion is more pronounced in the direction perpendicular ( $\epsilon_{\perp}$ ) to the bedding than parallel to it ( $\epsilon_{\parallel}$ ). The equilibrium condition both in sorption and expansion processes can be reached more quickly in the coal– $\text{CO}_2$  than for coal– $\text{CO}_4$  systems. In spite of the fact that coals tend to sorb  $\text{CO}_2$  much more effectively than  $\text{CH}_4$ , their deformation ability due to sorption is three times greater during sorption of carbon dioxide than for methane. The tests reveal that injection of carbon dioxide to the coalbed containing methane may lead to increased stresses in the rock strata as the coal will not be able to expand any further and this will cause changes of the seam permeability.

**Key words:**  $\text{CO}_2$  presorption,  $\text{CO}_2$  injection, hard coal, expansion/contraction.

## WSTĘP

W literaturze specjalistycznej szeroko omawiane jest zagadnienie nagłych wyrzutów gazów, skał i pyłów węglowych. Do gazów stanowiących realne zagrożenie wybuchowe należą: metan, etan i wodór. Do zagrożenia dołącza się

także możliwość wybuchów pyłu węglowego zainicjowanego przez zapłon metanu. Wydzielenie ciepła wyraża się silnym ogrzaniem produktów reakcji, co oznacza, że cząsteczki produktów uzyskują nadmiar energii kinetycznej, umożli-

<sup>1</sup> Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica w Krakowie, Wydział Energetyki i Paliw, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków;  
e-mail: zarebska@agh.edu.pl

wiając im szybkie oddalenie się od miejsca reakcji. U czoła fali wybuchu wzrasta gwałtownie temperatura, aż do zapoczątkowania rozkładu pyłu węglowego tak, że fala eksplozji zastaje gazy gotowe do dalszej reakcji. Prace górnicze prowadzone w złożu wyrzutowym naruszają istniejącą równowagę górotworu i przy sprzyjających warunkach mogą spowodować wyrzut gazów i skał. Główną rolę w mechanizmie wyrzutu odgrywa gaz zawarty w węglu, naprężenia w górotworze oraz parametry fizykochemiczne i tektonika pokładu (Radovic i in., 1997; Beamish, Crosdale, 1998; Crosdale i in., 1998; Zarębska, 2007; Ozdemir, 2009). Dla zjawiska wyrzutowości istotne znaczenie ma poznanie ilości i stanu gazu w jakim znajduje się on w pokładzie węglowym. Badania sorpcji/desorpcji gazów na węglach kamiennych są źródłem informacji zarówno odnośnie struktury porowatej węgla, jak i mechanizmu przenoszenia gazów. Prace związane z problematyką górnictwa wykazują także wpływ sorpcji gazów na obniżenie wytrzymałości mechanicznej ciał stałych. Wciąż nie jest znany dokładny mechanizm powyższych zjawisk, lecz należy brać pod uwagę zarówno efekt naprężeń, zawartość gazu oraz procesy fizykomechaniczne zachodzące w węglu.

Równie istotne są metody eksploatacji (rozwiniecie czoła wyrobiska w pokładzie węgla), czy właściwości geologiczne – jak uszkodzenie pokładu przy jego odkrywaniu. (Viète, Ranjith, 2006; Yu i in., 2008; Wójcicki, 2009; Charrière i in., 2010). Obecność gazu w pokładzie, na skutek ograniczonej swobody zmian wymiarów zewnętrznych węgla, powoduje występowanie dodatkowych naprężeń.

Celem badań prezentowanych w pracy jest określenie wpływu deformacji sorpcyjnej węgla spowodowanej presorpcją  $\text{CH}_4$  na zmiany zewnętrznych wymiarów podczas sorpcji  $\text{CO}_2$ . *In situ* czynniki te wpływać będą na przepuszczalność złoża, pozostają zatem w ścisłym związku z projektami sekwestracji ditlenku węgla oraz pozyskiwania metanu, czy przewidywaniem emisji tego gazu w procesie eksploatacji górniczej. Stąd też, badanie właściwości dylatometrycznych układów porowatych nasyconych gazem jest istotnym problemem zarówno w pracach naukowych, jak i technologicznych. W przyszłości pozwolić może na znalezienie zależności pomiędzy właściwościami węgla kamiennego a procesem uwalniania metanu i ustalenie czynników stymulujących szybkość i efektywność tego procesu.

## OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Badania eksperymentalne zostały przeprowadzone na węglu kamiennym o niskim stopniu metamorfizmu typ 32.2. W tabeli 1 przedstawiono wyniki analizy chemicznej i technologicznej oraz dane petrograficzne węgla. Zmiany wymiarów zewnętrznych płytek węgla, towarzyszące procesowi sorpcji, prowadzono w temperaturze 298K w zakresie podwyższonego ciśnienia. Uzyskane wyniki przedstawiono w postaci kinetyk rozszerzania (fig. 1 i 2). Ilustracje graficzne danych laboratoryjnych potwierdzają zależność udokumentowaną w literaturze (Ceglarska-Stefańska, 1990), wykazując, że rozszerzalność węgla w kierunku prostopadłym ( $\epsilon_{\perp}$ ) do uławicenia jest większa od rozszerzalności w kierunku równoległym ( $\epsilon_{\parallel}$ ). Przebieg kinetyk rozszerzania badanych węgla towarzyszący procesowi sorpcji metanu, jako presorpcja tego gazu, z jednej strony pozostaje w ścisłym związku ze znaczną energią kinetyczną cząsteczek  $\text{CH}_4$

w fazie gazowej i ich sferyczną budową, a z drugiej strony z udziałem mobilnej fazy molekularnej. Warunki te demonstrują się zmniejszeniem wartości względnych przyrostów rozszerzalności ze wzrostem ciśnienia sorbatu. Wznoszący charakter krzywych kinetyk rozszerzania obserwowany dla układu węgiel- $\text{CH}_4$  jest wynikiem znacznego udziału fazy molekularnej (mimo obecności tlenowych grup funkcyjnych) oraz możliwości penetracji struktury substancji węglowej przez cząsteczki  $\text{CH}_4$  w wyniku dyfuzji relaksacyjnej. Po uzyskaniu równowagi sorpcyjnej/dylatometrycznej, do układu węgiel-presorpcja  $\text{CH}_4$  wprowadzono kolejny sorbat – ditlenek węgla. Taki sposób przeprowadzenia eksperymentu pozwolił na śledzenie zmian objętościowych płytek podczas sytuacji z pewnym uproszczeniem odpowiadającej zatłaczaniu ditlenku węgla do pokładu węglowego. W początkowym czasie ekspozycji (około 3 h) przestrzeń

Tabela 1

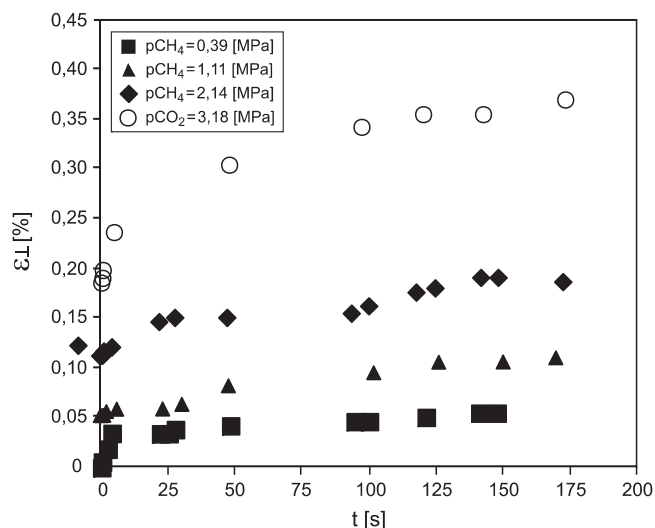
### Wybrane wyniki analizy chemicznej, technologicznej i densymetrycznej dla badanego węgla

Selected results of chemical, technological and densimetric analysis of investigated coal

Węgiel	$C^{\text{daf}}$ [%]	$H^{\text{daf}}$ [%]	$V^{\text{daf}}$ [%]	A <sup>a</sup> [%]	$d_{\text{He}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$f_v$ [%]
B	84,14	5,52	33,40	2,77	1,34	15,07

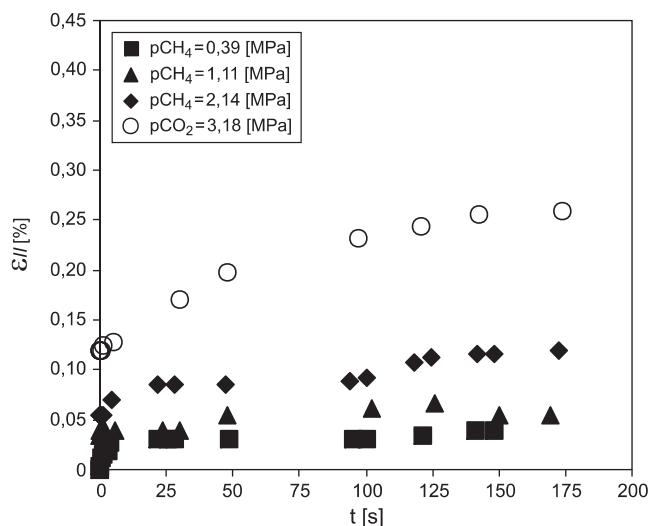
Zawartości: C – węgla, H – wodoru, V – części lotnych, A – popiołu; daf – stan suchy i bezpopiołowy;  $d_{\text{He}}$  – gęstość helowa;  $f_v$  – porowatość

Contents: V – volatile matter, C – carbon, H – hydrogen, A – ash; daf – dry and ash free state;  $d_{\text{He}}$  – helium coal density;  $f_v$  – porosity



**Fig. 1. Kinetyki rozszerzenia w układzie prostopadłym ( $\varepsilon_{\perp}$ ), presorpcja CH<sub>4</sub>-sorpcja CO<sub>2</sub>**

Kinetics of the expansion of coal perpendicular to stratification ( $\varepsilon_{\perp}$ ), CH<sub>4</sub> presorption-CO<sub>2</sub> sorption



**Fig. 2. Kinetyki rozszerzenia w układzie równoległym ( $\varepsilon_{//}$ ), presorpcja CH<sub>4</sub>-sorpcja CO<sub>2</sub>**

Kinetics of the expansion of coal parallel to stratification ( $\varepsilon_{//}$ ), CH<sub>4</sub> presorption-CO<sub>2</sub> sorption

sorpcyjna obu układów dostępna jest dla cząsteczek CO<sub>2</sub> jedynie na drodze adsorpcyjnej, a ten rodzaj oddziaływań nie powoduje zmian wymiarów zewnętrznych próbek. Dopiero dłuższy czas eksperymentu (powyżej 5 h) pozwala na zaobserwowanie wyraźnego wzrostu rozszerzalności próbek. Widoczny na figurach wzrost wymiarów próbek, przebiegający dwustopniowo, może sugerować, że wprowadzenie ditlenku węgla do układu zawierającego metan spowodowało wzrost ciśnienia wewnątrz matrycy węglowej prowadzący do deformacji liniowej lub wzrostu objętości układu makromolekularnego. Zmiana ciśnienia wewnątrz matrycy węglowej może

być efektem zachodzącego w niej procesu absorpcji CO<sub>2</sub>. Tego typu hipotezę można spotkać w literaturze (Larsen, 2004; Goodman i in., 2006; Mazumder, Wolf, 2008). Słuszną wydaje się propozycja mechanizmu deponowania drugiego sorbatu (CO<sub>2</sub>), ponieważ każdorazowy wzrost ciśnienia gazu powoduje sprężanie matrycy węglowej (szczególnie wyraźnej, gdy układ jest mniej elastyczny niż w przypadku węgla niskowęglonych) oraz rozszerzenie makroporów, zatem presorpcja CH<sub>4</sub> może być odpowiedzialna za zwiększony dostęp struktury dla mniejszych cząsteczek ditlenku węgla (Ceglarska-Stefańska, 1990; Zarębska, Ceglarska-Stefańska, 2008).

## PODSUMOWANIE

Zasadniczym celem badań laboratoryjnych, prezentowanych w niniejszej pracy było znalezienie powiązań pomiędzy właściwościami węgla kamiennych (struktura porowata, stopień metamorfizmu, skład petrograficzny, zmiana wymiarów zewnętrznych próbek w procesach sorpcji/desorpcji gazów), a przebiegiem procesu magazynowania ditlenku węgla oraz uwalniania zabsorbowanego wcześniej metanu. Szczególnie istotnym problemem jest wpływ sorpcji innych gazów (ditlenku węgla) na desorpcję metanu. Jak zaznaczono we wstępie, celem pracy było także przeprowadzenie eksperymentów, by z dużym prawdopodobieństwem można

było je przybliżyć do warunków *in situ* i dać podstawy do wyjaśnień możliwych zmian w górotworze. Zaobserwowane w badanych układach zjawisko wyższego powinowactwa dla CO<sub>2</sub> i „wypieranie” przez ten sorbat CH<sub>4</sub> może *in situ*, poprzez zmiany przepuszczalności pokładu wywołane procesami konkurencyjnych procesów sorpcji/desorpcji, stanowić jedną z przyczyn gwałtownych zakłóceń równowagi w górotworze.

*Praca została wykonana w ramach badań statutowych AGH nr 11.11.210.218.*

## LITERATURA

- BEAMISH B.B., CROSDALE P.J., 1998 — Instantaneous outbursts in underground coal mines: An overview and association with coal type. *Intern. J. Coal Geol.*, **35**: 27–55.
- CEGLARSKA-STEFANŃSKA G., 1990 — Współzależność procesów sorpcyjnych i dylatometrycznych zachodzących w układach: węgle kamienne–para wodna, dwutlenek węgla, metan. *Zesz. Nauk. AGH, Chemia*, **16**.
- CHARRIÈRE D., POKRYSZKA Z., BEHRA P., 2010 — Effect of pressure and temperature on diffusion of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> into coal from the Lorraine basin (France). *Intern. J. Coal Geol.*, **81**: 373–380.
- CROSDALE P.J., BEAMISH B.B., VALIX M., 1998 — Coalbed methane sorption related to coal composition. *Intern. J. Coal Geol.*, **35**: 147–158.
- GOODMAN A.L., FAVORS R.N., LARSEN J.W., 2006 — Argonne Coal Structure Rearrangement Caused by Sorption of CO<sub>2</sub>. *Energy & Fuels*, **20**: 2537–2543.
- LARSEN J.W., 2004 — The effects of dissolved CO<sub>2</sub> on coal structure and properties. *Intern. J. Coal Geol.*, **57**: 63–70.
- MAZUMDER S., WOLF K.H., 2008 — Differential swelling and permeability change of coal in response to CO<sub>2</sub> injection for ECMB. *Intern. J. Coal Geol.*, **74**: 123–138.
- OZDEMIR E., 2009 — Modeling of coal bed methane (CBM) production and CO<sub>2</sub> sequestration in coal seams. *Intern. J. Coal Geol.*, **77**: 109–118.
- RADOVIC L.R., MENON V.C., LEONYLEON C.A., KYOTANI T., 1997 — On the porous structure of coals: Evidence for an interconnected but constricted micropore system and implications for coalbed methane recovery. *Adsorption*, **3**, 3: 221–232.
- VIETE D.R., RANJITH P.G., 2006 — The effect of CO<sub>2</sub> on the geomechanical and permeability behaviour of brown coal: Implications for coal seam CO<sub>2</sub> sequestration. *Intern. J. Coal Geol.*, **66**: 204–216.
- WÓJCICKI A., 2009 — Potencjał geologicznego składowania CO<sub>2</sub> w głębokich nieeksploatowanych pokładach węgla Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. *Prz. Geol.*, **57**, 2: 138–143.
- YU H., ZHOU L., GUO W., CHENG J., HU Q., 2008 — Predictions of the adsorption equilibrium of methane/carbon dioxide binary gas on coals Rusing Langmuir and ideal adsorber solution theory under feed gas conditions. *Intern. J. Coal Geol.*, **73**: 115–129.
- ZARĘBSKA K., 2007 — Methane and carbon dioxide sorption processes measurements: the effect of heterogeneous structure of coals. *Pol. J. Environ.*, **16**, 3B: 516–519.
- ZARĘBSKA K., CEGLARSKA-STEFANŃSKA G., 2008 — The change in effective stress associated with swelling during carbon dioxide sequestration on natural gas recovery. *Intern. J. Coal Geol.*, **74**: 167–174.

## SUMMARY

The influence of the physical and chemical properties must be taken into account in an analysis of such coals as specific collectors of mine gases. The gas content of the bed is a factor determining the transfer of mine gases, with other important factors being the physical and chemical properties of the coal. Laboratory studies have shown that the accumulation of mine gases in hard coal is often accompanied by variations in the external dimensions of the coal, i.e. its expansion, and in the process of desorption/ contraction.

The changes in the external dimensions of a coal that accompany gas desorption and decompression of the bed may be one of the causes for breakouts. The work presented was undertaken in an attempt to determine the influence of the sorptive deformation of the coals, caused by the presorption of methane on the variation of their external dimensions during carbon dioxide sorption. Knowledge of these effects should facilitate further exploration of the relationship between the properties of hard coal and sequestration process.