

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: 2010.12.07	(73) Titular(es): BRGM
(30) Prioridade(s): 2009.12.08 FR 0905934	39-43 QUAI ANDRÉ CITROËN TOUR MIRABEAU
(43) Data de publicação do pedido: 2012.10.17	75015 PARIS FR
(45) Data e BPI da concessão: 2015.09.02 233/2015	(72) Inventor(es): PIERRICK DEFOSSEZ FR ERIC GAUCHER FR
	(74) Mandatário: ANTÓNIO INFANTE DA CÂMARA TRIGUEIROS DE ARAGÃO RUA DO PATROCÍNIO, Nº 94 1399-019 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE UM NÚCLEO DE CARVÃO**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO REFERE-SE PARTICULARMENTE A UM PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE UM NÚCLEO DE CARVÃO, CARACTERIZADO POR COMPREENDER OS PASSOS QUE CONSISTEM EM: (I) MOER UMA AMOSTRA DE CARVÃO PARA OBTER UM PÓ TENDO UMA GRANULOMETRIA COMPREENDIDA ENTRE 0,1 E 800 µm; (II) ADICIONAR ÁGUA, AO PÓ OBTIDO NO PASSO (I), DE MODO A OBTER UMA MISTURA COMPREENDENDO DE 20 A 30% DE ÁGUA, (III) COLOCAR A MISTURA, OBTIDA NO PASSO (II), NUM MOLDE, (IV) APLICAR À MISTURA, COMPREENDIDA DENTRO DO REFERIDO MOLDE, UMA PRESSÃO SUPERIOR A 0,5 MPA, DE MODO A OBTER UM BLOCO, (V) APLICAR AO BLOCO, OBTIDO NO PASSO (IV), UMA CONSOLIDAÇÃO EM CONDIÇÃO ODOMÉTRICA DE MODO A OBTER UMA AMOSTRA TENDO UM ÍNDICE DE VAZIOS SEMELHANTE ÀQUELE DO CARVÃO DO QUAL RESULTOU A AMOSTRA UTILIZADA NO PASSO (I).

RESUMO

"PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE UM NÚCLEO DE CARVÃO"

A presente invenção refere-se particularmente a um processo de preparação de um núcleo de carvão, caracterizado por compreender os passos que consistem em: (i) moer uma amostra de carvão para obter um pó tendo uma granulometria compreendida entre 0,1 e 800 μm , (ii) adicionar água, ao pó obtido no passo (i), de modo a obter uma mistura compreendendo de 20 a 30% de água, (iii) colocar a mistura, obtida no passo (ii), num molde, (iv) aplicar à mistura, compreendida dentro do referido molde, uma pressão superior a 0,5 Mpa, de modo a obter um bloco, (v) aplicar ao bloco, obtido no passo (iv), uma consolidação em condição odométrica de modo a obter uma amostra tendo um índice de vazios semelhante àquele do carvão do qual resultou a amostra utilizada no passo (i).

DESCRIÇÃO

"PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE UM NÚCLEO DE CARVÃO"

A presente invenção refere-se particularmente a um processo de preparação de um núcleo de carvão. A presente invenção refere-se igualmente a um processo de medição da adsorção de CO₂ compreendendo a utilização do núcleo de carvão de acordo com a invenção.

A acumulação de CO₂ nos veios de carvão representa um verdadeiro desafio científico dada a química e a estrutura complexa dos carvões. Os "macerais" do carvão, equivalentes estruturais dos minerais das rochas, têm origens orgânicas variadas e comportam-se assim de modo diferente. Cada um tem uma gama de porosidade específica e apresenta uma afinidade própria para o gás. Assim, a composição do carvão e, particularmente a sua fração orgânica, parece determinante para a capacidade de adsorção dos gases.

A compreensão dos processos de injeção de CO₂ dentro do carvão não termina com a modelação do transporte ou da adsorção. Foi demonstrado que o CO₂ é um solvente orgânico que pode interagir com a matriz do carvão que este, então, modifica física e quimicamente. Estas alterações estão associadas com o relaxamento no rearranjo das estruturas macromoleculares do carvão que conduzem à dilatação do material e assim a um redimensionamento do poro. O aumento de volume por adsorção de CO₂ a 15 atm pode alcançar 4% para determinados carvões. Foi assinalado que existe uma correlação entre um teor de CO₂ mais pobre e um aumento da dilatação.

Além disso, dentro de carvão sob tensão litostática, o movimento das macromoléculas é muito lento. A percolação do CO₂ atua como um plasticizante, que favorece o rearranjo das moléculas, modifica a estrutura do carvão e conduz a uma redução da sua permeabilidade.

A compreensão de todos estes mecanismos e fenômenos complexos é indispensável para encontrar os meios técnicos adequados para contornar as dificuldades e para tornar acessível o grande potencial de acumulação de CO₂ de jazidas carboníferas.

Nessa perspectiva, é indispensável conhecer o comportamento químico e mecânico do carvão na altura da percolação de CO₂.

A ciência da mecânica das rochas desenvolveu-se em meados do século passado. Os seus ensaios são realizados em carvão como em todas as outras rochas. É necessária uma amostra de perfuração do material denominada "núcleo".

O ensaio clássico realizado no carvão, num estudo sobre a acumulação do CO₂, consiste numa percolação de gás dentro de um exemplar do material submetido a determinadas tensões verticais e laterais. Acompanha-se, ao longo da experiência, a evolução morfoestrutural do núcleo, particularmente a evolução do seu índice de vazios, a sua dilatação e a sua fraturação.

Infelizmente, na maior parte dos casos, o material presta-se muito dificilmente à perfuração. O carvão é de natureza friável. Não é raro ter-se que furar várias dezenas de blocos antes de se extrair um núcleo sólido. Existem casos extremos, onde uma amostra é rejeitada porque o ensaio não pode ser realizado. Mas não existe nenhuma ligação conhecida entre a facilidade de um

carvão de ser perfurado e a sua capacidade de acumulação de gás, pelo que uma amostra não deverá ser excluída sob esse pretexto. Além disso, um núcleo obtido com mais ou menos sorte não é necessariamente representativo do material; a prova é a baixa reprodutibilidade da experiência que é reflexo da heterogeneidade do material. Além disso, os ensaios mecânicos *in situ*, a grande escala, são longos e dispendiosos.

O pedido US2009/295034 descreve um processo de preparação que permite obter um monólito de carvão ativado utilizável para a acumulação de gás natural. O processo descrito compreende um primeiro passo que consiste em ativar o pó de carvão por aquecimento na presença de hidróxido de potássio. De seguida, o pó de carvão ativado é moldado na presença de um aglutinante (politetrafluoretileno ou PTFE).

Lozano-Castello *et al.* (2002) descreveu igualmente um processo de preparação que permite obter um monólito de carvão ativado utilizável para a acumulação de metano. O processo descrito consiste em moldar a quente uma mistura compreendendo pó de carvão e um aglutinante. Dentro dos aglutinantes descritos estão os sais de sódio derivados do ácido húmico (HAS), o poli(álcool vinílico), as resinas fenólicas, o "waterlink sutcliff carbon", os aglutinantes a base de celulose e o teflon.

A presente invenção propõe resolver o problema anterior, permitindo a preparação de um núcleo de carvão, utilizável particularmente no âmbito de um estudo sobre a acumulação de CO₂, a partir de uma amostra de carvão. O núcleo de carvão, obtido pelo processo de acordo com a invenção, apresenta propriedades de adsorção do CO₂ semelhantes às daquelas do carvão a partir do qual foi preparado. De modo vantajoso, o processo de acordo com a invenção opera à temperatura ambiente e não necessita da

utilização de aglutinante. Isto permite obter um processo económico em termos de consumo de energia e um produto final contendo apenas os compostos presentes nativamente na amostra de carvão utilizada para produzir o núcleo de carvão de acordo com a invenção.

O processo de acordo com a invenção permite a criação de um núcleo a partir de uma rocha inicial não perfurável. Logo, a utilização dos núcleos obtidos pelo processo de acordo com a invenção permite comparar facilmente os comportamentos físicos de vários carvões na altura da percolação de gás, sejam ou não perfuráveis.

Assim, a presente invenção propõe um processo de preparação de um núcleo de carvão tal como definido na reivindicação 1.

A moagem efetuada no passo (i) pode ser realizada por todos os meios conhecidos da técnica anterior. De entre os meios possíveis, pode-se citar particularmente trituradores ou moinhos de anéis. A requerente foi capaz de demonstrar que a granulometria desejada pode ser facilmente alcançada utilizando um moinho de cilindros. Assim, de acordo com uma forma de realização preferida da invenção, o passo (i) é efetuado com auxílio de um moinho de cilindros.

No passo (ii), é adicionada água ao pó obtido no passo (i) de modo a obter uma mistura compreendendo de 15 a 30% de água (peso/peso). Estudos realizados pela requerente permitiram demonstrar que uma quantidade inferior de água não permite obter um bloco que tenha uma coesão suficiente e que uma quantidade superior de água conduziu a problemas de saturação e a uma expulsão de água no passo (iv). De acordo com uma forma de realização preferida da invenção, a referida mistura compreende

entre 20 e 30% de água e, de um modo preferido, entre 23 e 27% de água.

A mistura obtida no passo (ii) é, depois, colocada num molde. Este molde é, de um modo preferido, cilíndrico. De entre os moldes utilizáveis no âmbito da presente invenção, podem-se citar as células odométricas clássicas utilizadas em ensaios geomecânicos. De acordo com uma forma de realização preferida da invenção, o referido cilindro tem um diâmetro interior compreendido entre 10 e 100 mm e, de um modo preferido, entre 40 e 60 mm.

De acordo com a invenção, a mistura colocada dentro do molde não compreende aglutinante e particularmente nem politetrafluoretileno ou PTFE, sais de sódio derivados de ácido húmico (HAS), poli(álcool vinílico), resinas fenólicas, "waterlink sutcliff carbon" ou aglutinantes a base de celulose e teflon.

De acordo com a invenção, a mistura colocada dentro do molde compreende apenas água e o pó obtido no passo (i).

No passo (iv) a mistura presente dentro do molde é compactada. Esta compactação pode ser realizada indiferentemente em um ou mais passos. É possível, por exemplo, realizar uma primeira compactação manual e uma segunda compactação com a ajuda de uma prensa. A pressão aplicada nesse passo (iv) é superior ou igual a 0,5 MPa, uma pressão inferior não permite obter um bloco que apresente uma coesão suficiente. De acordo com uma forma de realização preferida da invenção, a pressão aplicada no passo (iv) é superior ou igual a 0,9 MPa e, de acordo com uma forma de realização mais preferida, superior ou igual a 1 MPa. Este passo pode ser realizado graças a uma

prensa. De entre as prensas utilizáveis no âmbito da presente invenção, podem-se citar as prensas de tipo MECMAN. Por razões de clareza, é especificado que as diferentes indicações de pressões presentes neste pedido correspondem à pressão medida a 20 °C.

De acordo com uma forma de realização da invenção, o processo compreende um passo suplementar (iv'), no qual o bloco obtido no passo (iv) é colocado dentro de um dispositivo cortante utilizável num ensaio odométrico.

O ensaio odométrico é bem conhecido do especialista na técnica. Este permite particularmente medir e determinar os parâmetros de consolidação dos materiais argilosos e as suas características de dilatação. O ensaio de compressibilidade realizado com um odómetro permite a avaliação das compactações de um solo, de uma obra, assim que a sua evolução ao longo do tempo. As medidas permitem estabelecer as curvas de compressibilidade (carga e descarga) e as curvas de consolidação.

O odómetro compreende um cilindro metálico indeformável, dentro do qual é colocada a amostra a testar, entre duas pedras porosas destinadas a permitir a consolidação do solo por dissipação das pressões intersticiais. A amostra é recolhida através de um dispositivo cortante e, depois, é colocada sob água de modo a evitar a secagem do solo. O referido dispositivo cortante permite obter uma amostra tendo um formato compatível com o referido cilindro metálico.

No âmbito da presente invenção, o bloco obtido no passo (iv) vai sofrer uma consolidação em condição odométrica que vai permitir uma modificação da sua estrutura e das suas

propriedades mecânicas para as aproximar daquelas do carvão do qual resultou a amostra utilizada no passo (i).

No passo (v), o bloco obtido no passo (iv) vai passar por uma série de níveis de pressão de acordo com um plano de carga. O especialista na técnica é capaz de determinar, em função do odómetro utilizado, o plano de carga que permite obter um núcleo de carvão que tem um índice de vazios desejado.

Os ensaios realizados pela requerente permitiram demonstrar que é vantajoso que a consolidação em condição odométrica efetuada no passo (v) compreenda, pelo menos, um nível de pressão superior a 80 MPa, de modo ainda mais vantajoso, superior a 90 MPa e, de modo muito vantajoso, superior a 100 MPa.

O índice de vazios é a razão entre o volume de vazios e o volume das fases sólidas numa amostra.

O processo de obtenção do índice de vazios é baseado em várias normas AFNOR:

- A norma NF P 94-053 que permite a determinação do peso volúmico de um bloco de carvão. Em resumo, o referido bloco de carvão é pesado e em seguida revestido com uma camada de parafina. Uma segunda pesagem permite determinar a massa de parafina. Uma terceira pesagem, hidrostática, da amostra revestida de parafina permite calcular o volume da amostra revestida de parafina. Sendo o volume de parafina conhecido, pode-se deduzir o volume total da amostra V_t .

- A norma NF P 94-054 que permite a determinação do peso volúmico de partículas sólidas. Em resumo, este ensaio permite

obter, entre outras, a massa volúmica dos grãos por picnometria de hélio ρ_s . Esta massa volúmica é o resultado da divisão da massa de uma amostra de carvão pelo seu volume $\rho_s = m_s/V_s$. Assim pode-se conhecer precisamente o volume de sólido numa amostra de carvão V_s .

O índice de vazios e é definido como o quociente: V_v/V_s sendo V_v o volume de vazios igual a V_t (obtido graças à norma NF P 94-053) ao qual se subtrai V_s (obtido graças à norma NF P 94-054)).

$$V_v = (V_t - V_s) / V_s$$
$$e = V_v / V_s$$

No âmbito da presente invenção, o termo semelhante significa que a razão entre o índice de vazios do núcleo obtido após o passo (v) e o índice de vazios do carvão do qual resultou a amostra utilizada no passo (i) está compreendido entre 0,9 e 1.

De modo a permitir a utilização do núcleo de carvão, obtido no passo (v), num processo de medição de adsorção do CO_2 , o processo de acordo com a invenção pode compreender vantajosamente, um passo (v') que consiste em eliminar a água presente dentro do núcleo obtido no passo (v). De acordo com uma forma de realização preferida da invenção, o referido passo (v') compreende um passo que consiste em fazer passar um fluxo de gás através do núcleo de carvão obtido no passo (v). De entre os gases utilizáveis no âmbito do passo (v'), pode-se citar particularmente o azoto.

De acordo com uma forma de realização preferida da invenção, os passos do processo de acordo com a invenção, são realizados, a uma temperatura inferior a $100\text{ }^{\circ}C$ e, de acordo com uma forma de realização ainda mais preferida, à temperatura ambiente.

A presente invenção refere-se igualmente a um núcleo de carvão distinto na medida em que é obtenível por um processo de acordo com a invenção.

A presente invenção refere-se igualmente a um processo de medição da capacidade de adsorção de CO₂ de um carvão distinto pelo facto de compreender a utilização de um núcleo de carvão de acordo com a invenção. A presente invenção refere-se igualmente a um processo de medição da permeabilidade à água de um carvão distinto pelo facto de compreender a utilização de um núcleo de carvão de acordo com a invenção. A presente invenção refere-se igualmente a um processo de medição da permeabilidade ao azoto de um carvão distinto pelo facto de compreender a utilização de um núcleo de carvão de acordo com a invenção. A presente invenção refere-se igualmente a um processo de medição da permeabilidade ao CO₂ gasoso de um carvão distinto pelo facto de compreender a utilização de um núcleo de carvão de acordo com a invenção. A presente invenção refere-se igualmente a um processo de medição da permeabilidade ao CO₂ supercrítico de um carvão distinto pelo facto de compreender a utilização de um núcleo de carvão de acordo com a invenção.

A presente invenção refere-se igualmente à utilização de um núcleo de carvão de acordo com a invenção para a medição da capacidade de adsorção de CO₂.

Exemplo:

Fase de moagem

- Os blocos de carvão são, primeiro grosseiramente triturados com um martelo e, em seguida, colocados num moinho de cilindros montado sobre um frasco de 10 L preenchido com 45% de bolas de teflon (cerca de 20 Kg). O volume da amostra introduzida é igual a 40% do volume de bolas. A duração da moagem é de uma dezena de minutos à velocidade máxima (300 rpm).

Este método permite obter 2 kg de amostra cuja granulometria se distribui de 1 μm a aproximadamente 800 μm ; grande amplitude que garante uma boa coesão do bloco após a fase de moldagem.

Fase de moldagem

- 20 a 30% de água (peso/peso) é adicionada ao pó.

- A mistura é depois homogeneizada e colocada num molde (diâmetro = 50 mm, H = 300 mm). O conteúdo do molde é comprimido à mão, depois com uma pequena prensa MECMAN de 2t com uma força de 2000 daN, com uma tensão de pré-consolidação de 10 MPa.

- O bloco obtido é colocado dentro de um dispositivo cortante utilizado num ensaio odométrico (H = 25 mm, diam = 50 mm). A superfície da amostra é nivelada para se obter um cilindro perfeito.

- Por último, a amostra é colocada sob uma prensa para re-compactar as camadas superficiais do bloco.

Ensaio odométrico

- A amostra assim preparada é estudada como qualquer núcleo de rocha no decurso de um ensaio odométrico clássico. A densidade do bloco natural e da amostra são comparadas com as medidas das velocidades de atravessamento das ondas P. Isto é especificamente descrito na norma AFNOR XP P94-090-1 de Dezembro de 1997.

Após este ensaio, a amostra apresenta o mesmo índice de vazios do que um bloco de carvão natural. Tem uma densidade equivalente à medição da velocidade do som. O núcleo obtido tem um teor de água entre 10 e 15% e esta pode ser removida por uma corrente de gás seco (tipo azoto) antes da medição da permeabilidade ao CO₂.

Lisboa, 12 de novembro de 2015

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de preparação de um núcleo de carvão, compreendendo os passos consistindo de:
 - medir o índice de vazios da amostra de carvão utilizada no passo (i),
 - (i) moer uma amostra de carvão para obter um pó que tem uma granulometria compreendida entre 0,1 e 800 μm ,
 - (ii) adicionar água, ao pó obtido no passo (i), de modo a obter uma mistura compreendendo de 20 a 30% de água,
 - (iii) colocar a mistura, obtida no passo (ii), num molde,
 - (iv) aplicar à mistura, compreendida dentro do referido molde, uma pressão superior a 0,5 MPa, a fim de obter um bloco,
 - (v) aplicar ao bloco, obtido no passo (iv), uma consolidação em condição odométrica de modo a obter uma amostra tendo um índice de vazios semelhante àquele do carvão do qual resultou a amostra utilizada no passo (i) e em que a mistura colocada dentro do referido molde no passo (iii) compreende apenas água e o pó obtido no passo (i).
2. Processo de preparação de um núcleo de carvão de acordo com a reivindicação 1, em que o passo (i) é efetuado graças a um moinho de cilindros.
3. Processo de preparação de um núcleo de carvão de acordo com uma das reivindicações anteriores, em que a pressão aplicada no passo (iv) é superior ou igual a 1 MPa.
4. Processo de preparação de um núcleo de carvão de acordo com uma das reivindicações anteriores, compreendendo um outro

passo (iv') consistindo em colocar o bloco obtido no passo (iv) dentro um dispositivo cortante utilizável num ensaio odométrico.

5. Processo de preparação de um núcleo de carvão de acordo com uma das reivindicações anteriores, compreendendo um outro passo (v') consistindo em eliminar água presente dentro do núcleo obtido no passo (v).
6. Processo de preparação de um núcleo de carvão de acordo com uma das reivindicações anteriores, o passo (v') compreendendo um passo consistindo em fazer passar um fluxo de gás através do núcleo de carvão obtido no passo (v).
7. Núcleo de carvão obtido por um processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 6.
8. Processo de medição da capacidade de adsorção de CO₂ de um carvão, compreendendo a utilização de um núcleo de carvão de acordo com a reivindicação 7 ou obtido por um processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 6.
9. Utilização de um núcleo de carvão de acordo com a reivindicação 7 para medição da capacidade de adsorção de CO₂ de uma amostra de carvão.
10. Utilização de um núcleo de carvão de acordo com a reivindicação 7 para medição da permeabilidade à água de uma amostra de carvão.
11. Utilização de um núcleo de carvão de acordo com a reivindicação 7, para medição da permeabilidade ao azoto de uma amostra de carvão.

12. Utilização de um núcleo de carvão de acordo com a reivindicação 7, para medição da permeabilidade ao CO₂ gasoso de uma amostra de carvão.

13. Utilização de um núcleo de carvão de acordo com a reivindicação 7, para medição da permeabilidade ao CO₂ supercrítico de uma amostra de carvão.

Lisboa, 12 de novembro de 2015