

Modele teoretyczne obszaru powierzchni i rozkładu porów jako narzędzie analizy danych równowagowych niskociśnieniowej adsorpcji CO₂ na adsorbentach węglowych

ANNA PAJDAK

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

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki analizy niskociśnieniowej adsorpcji gazowej węgla pochodzących z 13 kopalń węgla kamiennego rozmieszczonych na terenie Polski i Czech. Pomiar polegał na określeniu pojemności sorpcyjnej względem ditlenku węgla (CO₂) w temperaturze 258K (–15°C) w zakresie ciśnienia absolutnego od 0 bar do 1 bar, która stała się punktem wyjścia do scharakteryzowania tekstury porowatej tych materiałów przy wykorzystaniu modeli teoretycznych obszaru powierzchni Langmuir i BET (Brunauer-Emmett-Tellera) oraz klasycznych modeli rozkładu mikroporów HK (Horvath-Kawazoe) i DA (Dubinin-Astakhov). Określono powierzchnię właściwą, której wartości zawierały się w zakresie 94-152 m²/g (Langmuir) i zmieniały się proporcjonalnie do zawartości wityrnytu w poszczególnych próbkach węglowych. Średnia szerokość porów wszystkich badanych próbek wyniosła 0,69-0,74 nm, natomiast maksymalna objętość ich porów od 26,4 · 10⁻³ cm³/g do 48,1 · 10⁻³ cm³/g. Z uwagi na specyfikę energetyczną przestrzeni sorpcyjnej określono charakterystyczną energię adsorpcji, która wykazała najwyższe wartości (22,4 kJ/mol) w węglu o najmniejszej średniej szerokości porów, przy założeniu ich szeliniowego kształtu.

Słowa kluczowe: węgiel, sorpcja, tekstura porowata

1. Wprowadzenie

Z uwagi na fakt, że węgiel posiada rozbudowaną strukturę porowatą, posiada zdolność sorbowania wielu cieczy i gazów. Na jego pojemność sorpcyjną wpływa szereg czynników, do których zalicza się: rodzaj węgla, jego właściwości chemiczne i petrograficzne, temperatura i ciśnienie sorbowanego gazu, ciśnienie w jakim znajduje się pokład oraz wzajemne oddziaływania układu węgiel-gaz.

Węgiel kamienny stanowi materiał bardzo zróżnicowany teksturalnie. Posiada rozbudowany system porów, wśród których ponad 90% przypada na mikro i submikropory [Kreiner i Żyła, 2006]. W związku z jego heterogeniczną budową, zachodzące w nim procesy podczas sorpcji opierają się na różnych mechanizmach. Przeważające w budowie porowatej mikro i submikropory, zapełniają się objętościowo, a zjawisko sorpcji może przybierać w nich charakter wieloraki [Wójcik, 1999]. W wyniku bliskości ścianek następuje tu wzrost oddziaływań adsorbent-adsorbat oraz wzrost energii adsorpcji. Submikropory mające średnice rzędu wielkości sorbowanych cząstek (poniżej 0,8 nm) posiadają największy udział w mechanizmie deponowania cząsteczek sorbentu. Wykazują elastyczność względem sorbowanych cząstek a dyfuzja do ich wnętrza wymaga określonej energii aktywacji.

W celu scharakteryzowania budowy teksturalnej węgla kamiennych wyznaczono podstawowe parametry cechujące ich przestrzeń porowatą, które określono na podstawie danych równowagowych objętości zaadsorbowanego CO₂ w temperaturze 258K (–15°C) [Klinik, 2000; Pajdak i Skoczylas, 2014; Żyła i in., 2005].

Wyznaczono jednowarstwową powierzchnię właściwą Langmuira opierając się na danych niskociśnieniowych izoterm adsorpcji w przedziale ciśnień względnych od 0,01 do 0,046 oraz wielowarstwową po-

wierzchnię właściwą Brunauera-Emmeta-Tellera (BET) [Brunauer, 1945] analizując kilka ostatnich punktów izotermy adsorpcji, uwzględniając powierzchnię zajmowaną przez cząstkę ditlenku węgla w pojedynczej warstwie adsorpcyjnej równą $0,19 \text{ nm}^2$. Uwzględniając skomplikowane procesy zachodzące podczas sorpcji par i gazów w węglu kamiennym, parametr powierzchni właściwej został tu zastosowany jako wskaźnik nieposiadający wymiaru fizycznego [Czapliński, 1994] i wykorzystany w celach porównawczych.

Z uwagi na szczelinowy charakter tekstury mikroporowatej do opisu objętości i szerokości porów wykorzystano model Horvath-Kawazoe [Horvath-Kawazoe, 1983]. Całkowitą objętość porów określono z ostatniego punktu izotermy adsorpcji odpowiadającego $p/p_0 = 0,046$, natomiast średnicę porów z wyrażenia wiążącego szerokość szczeliny z ciśnieniem względnym, przy znajomości stałych fizycznych adsorbentu i adsorbentu. Wykorzystując tę zależność i doświadczalne punkty równowagowe izotermy określono całkowity rozkład objętości mikroporów w funkcji ich średnicy, który, po przekształceniu doprowadzono do postaci różniczkowej.

Opierając się na teorii wielocząsteczkowej warstwy adsorpcyjnej, z której założeń wynika model Dubinina i Astakhova [Dubinin, 1975], określono charakterystyczną energię adsorpcji, będącej funkcją ciśnienia par adsorbentu.

2. Część doświadczalna

Materiały

Badania przeprowadzono na próbkach węglowych pochodzących z 9 polskich i 3 czeskich kopalń z Górnośląskiego Zagłębia Węglowego węgla kamiennego których spis zaprezentowano w tabeli 1.

Tab. 1. Próbki węgla kamiennego wykorzystane do badań

KOPALNIE POLSKIE		KOPALNIE CZESKIE	
Nazwa kopalni	Symbol próbki	Nazwa kopalni	Symbol próbki
KWK „Rydułtowy-Anna”	Anna	Zakład Górniczy nr 1, Ruch CSA	CSA
KWK „Bielszowice”	Biel		
KWK „Budryk”	Bud	Zakład Górniczy nr 1, Ruch Darkov Proximus	DP
KWK „Knurów-Szczygłowice”, Ruch Knurów	Knur		
KWK „Marcel”	Marc	Zakład Górniczy nr 2	CSM
KWK „Pniówek”	Pniów		
Zakład Górniczy Sobieski	Sob		
KWK „Knurów-Szczygłowice”, Ruch Szczygłowice	Szczyg		
KWK „Borynia-Zofiówka-Jastrzębie”, Ruch Zofiówka	Zof		

Do badań wykorzystano ditlenek węgla (CO_2), który jest jednym z najefektywniej sorbowanych gazów w węglu kamiennym. Posiada małe rozmiary (średnica cząstki około $0,32 \text{ nm}$) oraz niską energię aktywacji, umożliwiającą pokonanie bariery energetycznej w najdrobniejszych porach. Ze względu na specyfikę jego oddziaływań z materiałem węglowym i mechanizm deponowania cząstek, charakteryzuje się dobrą zdolnością penetracji struktur mikro i submikroporowatych, dając wielkość powierzchni właściwej zbliżoną do rzeczywistej.

Metodyka badań

Badania teksturalne obszaru powierzchni i rozkładu porów określono na objętościowym analizatorze adsorpcyjnym ASAP 2020 firmy Micromeritics Instrument Corporation zaprezentowanym na rysunku 1.

Pomiar odbył się metodą niskociśnieniowej adsorpcji ditlenku węgla (CO_2) w zakresie ciśnienia absolutnego $0 \text{ bar} - 1 \text{ bar}$ (ciśnienie względne $0 < p/p_0 \leq 0,046$). Przed pomiarem każdą próbkę odgazowywano w próżni rzędu 10^{-3} mmHg przez 48 godzin, a następnie wygrzewano w 368 K (95°C) przez okres 4 godzin.

Analizy techniczne zawartości części lotnych, popiołu i wilgoci przeprowadzono zgodnie z obowiązującymi normami (PN-ISO 562:2000, PN-ISO 1171:2002, PN-80/G-04511), natomiast badania petrograficzne zawartości wityritu, na podstawie analiz ilościowych przy wykorzystaniu mikroskopii w świetle odbitym.



Rys. 1. Stanowisko niskociśnieniowej adsorpcji gazowej z analizatorem ASAP 2020

3. Charakterystyka techniczna i petrograficzna

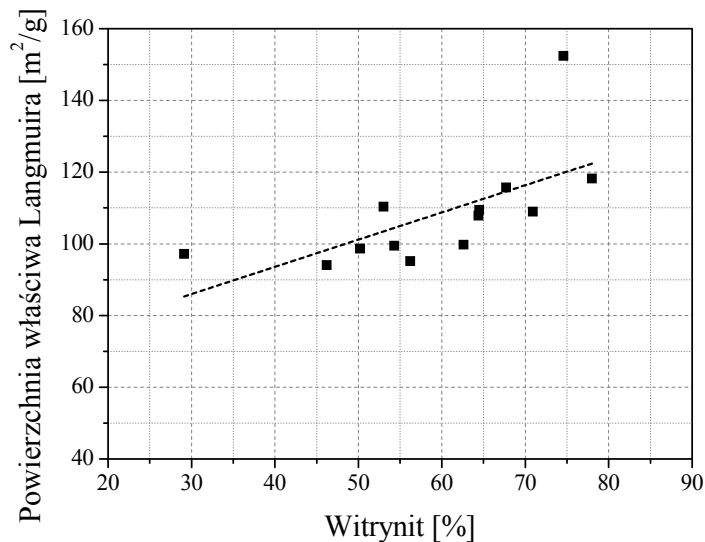
Z uwagi na pochodzenie węgla z terenów odmiennych z punktu widzenia przebiegu procesów metamorficznych macierzystego materiału węglowego, ich budowa i skład znacznie się różniły. Analizy techniczne wykazały zawartość części lotnych w zakresie 22-34%, popiołu od 3,1% do 10% i wilgoci od 0,59 do 1,22% w zależności od miejsca pochodzenia próbki. Określona petrograficznie zawartość wityrynytu mieściła się w zakresie 29-78%.

4. Analiza teoretyczna obszaru powierzchni porów

Powierzchnia właściwa jest jednym z podstawowych parametrów teksturalnych charakteryzujących budowę porowatą materiału. W zależności od przyjętych założeń oraz modelu deponowania cząstek adsorbentu na powierzchni sorbentu zastosowano model jednowarstwowej oraz wielowarstwowej adsorpcji gazu CO₂. Określono parametr powierzchni właściwej w modelu Langmuira którego wyniki mieściły się w zakresie 94-152 m²/g, natomiast przy zastosowaniu modelu Brunauera-Emetta-Tellera wyniosły od 87 m²/g do 160 m²/g. Maksymalną wartość przy wykorzystaniu obydwu modeli uzyskano w próbce węgla z kopalni „Sobieski”.

Zgodnie z klasyfikacją IUPAC [IUPAC, 1994] oraz danymi równowagowymi niskociśnieniowej adsorpcji gazowej, izotermy sorpcji wszystkich badanych węgla kamiennych odpowiadały I typowi izoterm, który jest typowy dla adsorpcji jednowarstwowej i objętościowemu zapełnianiu najdrobniejszych porów. Uwzględniając to, do dalszej charakterystyki parametrów teksturalnych posłużono się modelem zakładającym tworzenie się pojedynczej warstwy cząstek sorbatu na powierzchni sorbentu.

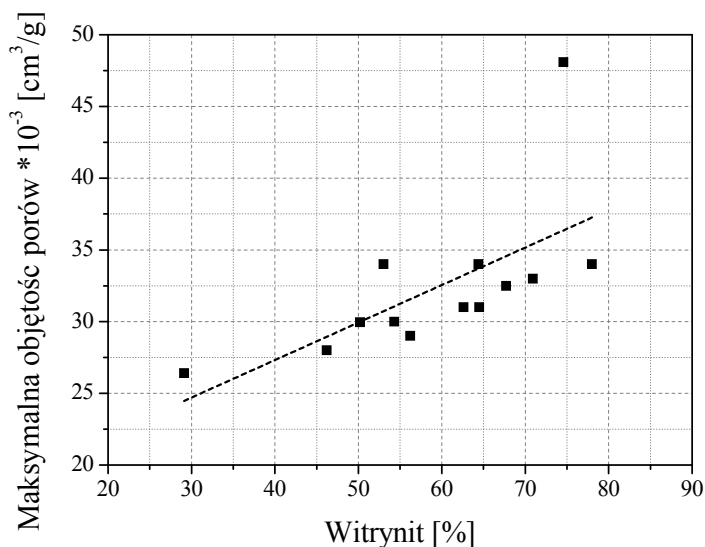
Na rysunku 2 zestawiono wartość powierzchni właściwych Langmuira w funkcji wybranego składnika macerałowego. Rozpatrywanym składnikiem była procentowa zawartość wityrynytu. Zgodnie z danymi literaturowymi, węgle bogate w ten macerał cechują się wysoką wartością parametru powierzchni właściwej. Potwierdziły to wyniki badań, gdzie w próbkach o zawartości wityrynytu powyżej 60%, powierzchnia Langmuira osiągnęła ponad 100 m²/g. Węgla te pochodziły z kopalni „Budryk”, „Sobieski”, „Knurów”, „Anna”, oraz „Pniówek”, gdzie zawartość macerału określono na 78%, a wyznaczona powierzchnia właściwa wyniosła blisko 120 m²/g.



Rys. 2. Zależność wielkości powierzchni właściwej od zawartości witrynit w węglach

5. Analiza teoretyczna objętości, rozmiaru i rozkładu mikro i submikroporów

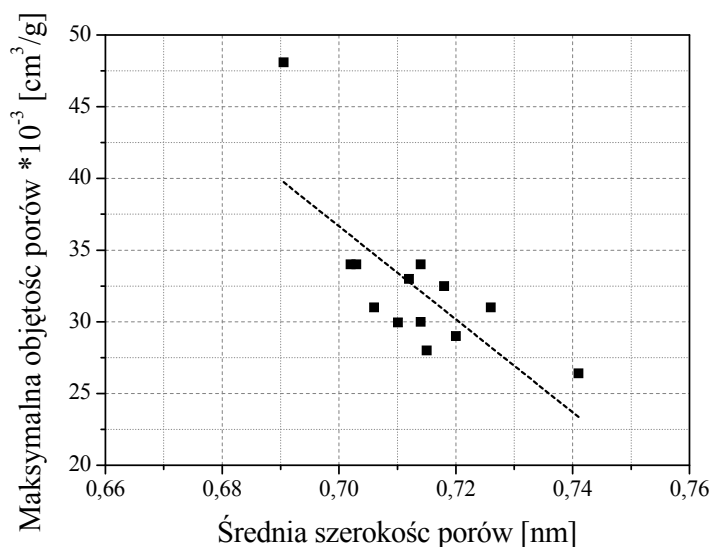
Jak wynika z analiz petrograficznych, witrynit cechuje się przewagą drobnych form porowatych w swojej budowie z decydującą przewagą mikro i submikroporów. Ze względu na swoją liczebność oraz specyfikę mają one największy udział w wielkości parametrów teksturalnych, w tym w objętości porów, którą określono zgodnie z modelem Horvath-Kawazoe. Jak wykazały badania adsorpcji CO₂, maksymalna objętość porów mieściła się w zakresie $26,4 \cdot 10^{-3}$ - $48,1 \cdot 10^{-3}$ cm³/g, przy czym najwyższą wartością tego parametru cechował się węgiel „Sobieski”. Rysunek 3 prezentuje zależność zawartości witrynit od objętości porów, która, wraz ze wzrostem udziału procentowego tego macerału w próbkach węglowych, wykazuje coraz większe wartości.



Rys. 3. Zależność maksymalnej objętości porów od zawartości witrynit w węglach

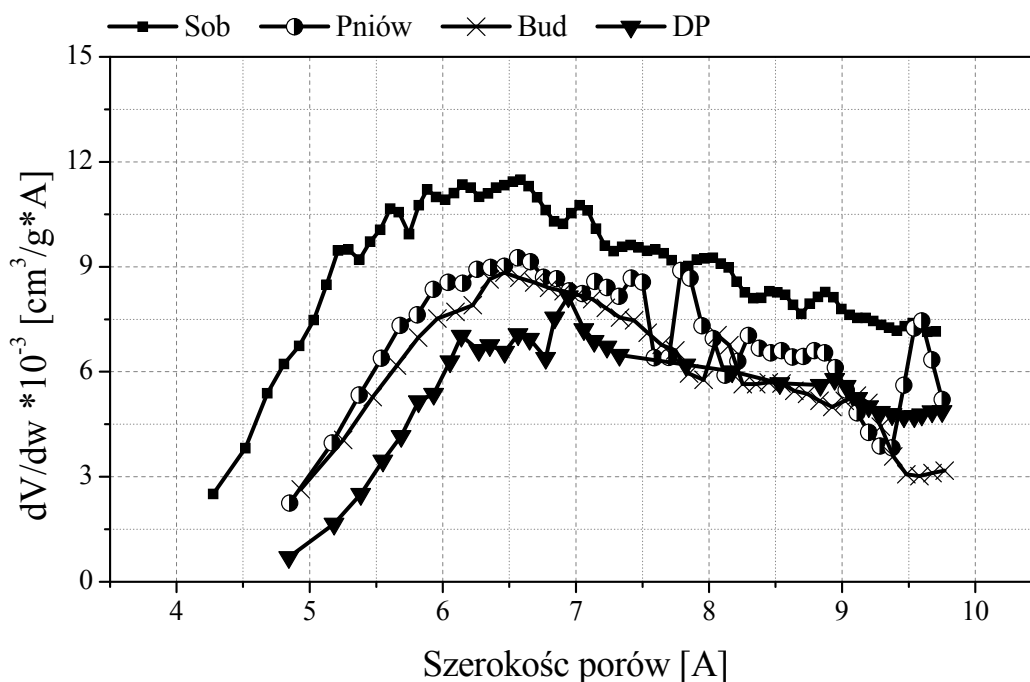
Z uwagi na fakt, iż to najdrobniejsze mikroszczeliny rzędu pojedynczych Angströmów, stanowią główny udział w objętości węgla, na rysunku 4 zaprezentowano zestawienie średniej szerokości porów w funkcji ich maksymalnej objętości (zgodnie z modelem Horvath-Kawazoe). Średnia szerokość porów wszystkich badanych węgla mieściła się w zakresie odpowiadającym górnej granicy submikroporów. Węgiel z kopalni „Sobieski”, charakteryzujący się najlepiej rozwiniętą powierzchnią właściwą, cechował się

średnio największymi porami rzędu 0,69 nm oraz największą ich objętością. Z kolei w próbce węgla DP pory wykazały największą średnią średnicę (0,74 nm) oraz najmniejszą objętość ($26,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$). Poza skrajnymi wynikami z kopalni „Sobieski” oraz „Darkov Proximus”, nie zaobserwowano jednoznacznego trendu zmian badanych parametrów.



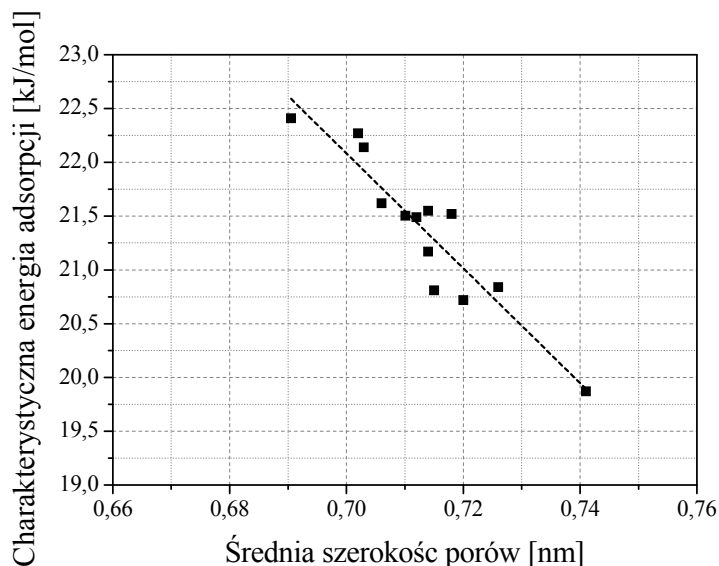
Rys. 4. Zależność pomiędzy maksymalną objętością i średnią średnicą porów w węglach

Opracowany zgodnie z modelem Horvath-Kawazoe przebieg rozkładu wielkości porów węgla z wybranych kopalni „Sobieski”, „Pniówek”, Budryk” i „Darkov Proximus” ukazuje udział objętości porów w funkcji ich szerokości, przy założeniu ich szczelinowego kształtu. Jak zaprezentowano na rysunku 5, węgiel z kopalni „Sobieski” cechujący się największą maksymalną objętością wolnej przestrzeni porowatej ($48,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$), wykazuje zdecydowanie największą objętość mikro i submikroporów w całym badanym zakresie. Próbkę węgla „Pniówek” i „Budryk” cechują się zbliżonym rozkładem porów, natomiast w próbce DP poszczególnym wymiarom porów towarzyszą dużo mniejsze wartości ich objętości, szczególnie w zakresie średnic 0,47-0,7 nm.



Rys. 5. Rozkład rozmiaru porów wybranych węgla kamiennych

Rysunek 6 prezentuje zależność średniej szerokości porów w funkcji charakterystycznej energii adsorpcji, określonej zgodnie z modelem Dubinina i Astakhova [Dubinin, 1975]. Model ten łączy potencjał adsorpcyjny z objętością warstwy powierzchniowej i kapilarną naturą adsorbentu. Z uwagi na fakt, że węższe pory posiadają wyższą energię adsorpcji, rozumianą jako bariera energetyczna potrzebna na pokonanie sił dyspersyjnych pomiędzy cząsteczkami CO₂ i węgla, ich charakterystyczna energia adsorpcji jest wyższa. Wyniki potwierdziły to założenie, najwyższą wartość tego parametru (22,4 kJ/mol) określono w węglu „Sobieski” posiadającym najmniejszy średni wymiar porów, natomiast węgle posiadające większą średnią szerokość porów uzyskały niższe wartości tego parametru.



Rys. 6. Zależność pomiędzy charakterystyczną energią adsorpcji i średnią szerokością porów w węglach

6. Podsumowanie

Właściwości teksturalne charakteryzowane przy wykorzystaniu modeli teoretycznych pozostają w ścisłej zależności od lokalizacji ich wydobycia i związanych z tym procesów metamorficznych towarzyszących ich powstawaniu. Badane próbki węglowe pochodzące z kopalń umiejscowionych w Polsce i Czechach wykazują różnice w składzie analitycznym, petrograficznym oraz budowie wolnej przestrzeni porowatej. Węgły o najintensywniej rozwiniętym parametrze powierzchni właściwej pochodziły z polskich kopalni „Sobieski”, „Pniówek”, „Knurów”. Ich tekstura porowata charakteryzowała się przewagą wąskich porów o średniej szerokości 0,71 nm i relatywnie wysokiej energii adsorpcji, ponad 21,5 kJ/mol. Węgły z kopalni „Darkov Proximus”, „Bielszowice” i „Zofiówka”, cechujące się najmniejszą procentową zawartością wityritu, wykazały najniższe wartości powierzchni właściwej oraz maksymalnej objętości porów, nieprzekraczającej $29,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$.

Parametry powierzchni zewnętrznej (ścian zewnętrznych wraz z porami otwartymi) oraz objętości i rozmiaru porów stanowią ważne uzupełnienie charakterystyki sorpcyjnej węgla kamiennych. Choć wykorzystywane są głównie jako wskaźniki do analizy porównawczej i ilościowej, stanowią narzędzie bardzo dobrze odwzorowujące ich teksturę.

Planowana jest kontynuacja tematyki badawczej obejmującej charakterystykę węgla kamiennych z różnych terenów geograficznych, ze szczególnym uwzględnieniem analiz petrograficznych.

Praca została wykonana w roku 2016 w ramach prac statutowych realizowanych w IMG PAN w Krakowie, finansowanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Literatura

- Brunauer S., 1945: *Physical Adsorption*. Princeton University Press, Princeton.
- Czapliński A. (praca zbiorowa), 1994: *Węgiel Kamienny*. Wydawnictwa AGH, Kraków
- Dubin M.M., 1975: *Adsorpcja i porowatość*. Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa
- Horvath G., Kawazoe K., 1983: *Method for the calculation of the effective pore size distribution in molecular sieve carbon*. Journal Chemical Engineering, Japan, 16,
- IUPAC, 1994: *Physical Chemistry Division Commission On Colloid And Surface Chemistry Subcommittee on Characterization of Porous Solids. Recommendations For The Characterization Of Porous Solids* (Technical Report). Pure and Applied Chemistry, 66, 8
- Klinik, 2000: *Tekstura porowatych ciał stałych*. Wydawnictwo 'jak', AGH, Kraków
- Kreiner K., Żyła M., 2006: *Binarny charakter powierzchni węgla kamiennego*. Górnictwo i Geoinżynieria, 30, 2
- Pajdak A., Skoczylas N., 2014: *Porównanie powierzchni właściwej i rozmiaru porów węgla metodami sorpcyjnymi w różnych temperaturach*. Prace IMG PAN, 3-4
- Wójcik M., 1999: *Zastosowanie modeli sorpcyjnych do analizy właściwości powierzchniowych węgla kamiennych*. Praca doktorska, Biblioteka AGH
- Żyła M., Cygankiewicz J., Dudzińska A., 2005: *Sorpcja azotu i ditlenku węgla na kilkunastu próbkach węgla kamiennego o wzrastającej ilości pierwiastka węgla w strukturze*. Archiwum Górnictwa 50, 4

Theoretical models of the surface area and the distribution of the pores as a tool of analysing the equilibrium data of a low-pressure CO₂ adsorption on carbon adsorbents

Abstract

This article presents effects of low-pressure gas adsorption analysis of coal coming from 13 coal mines on the territory of Poland and The Czech Republic. The measurements consisted in specifying the sorption capacity against carbon dioxide (CO₂) in the temperature of 258K (−15°C) and in the absolute pressure range from 0 bar to 1 bar, which became the starting point to characterise the pore structure of those materials using BET method and Langmuir theoretical models of the surface area as well as classical models of the micropore distribution of Horvath–Kawazoe (HK) and Dubinina-Astachowa (DA). The values of the specified surface area ranged between 94 m²/g and 152 m²/g (Langmuir) and varied proportionally to the content of vitrinite in particular coal samples. The average pore size of all the tested samples was 0,69-0,74 nm and the maximum size of the pores was from 26,4·10^{−3} cm³/g to 48,1·10^{−3} cm³/g. Due to the energetic specificity of the sorption area the characteristic energy of adsorption was determined. It reached the highest values (22,4 kJ/mol) in the coal of slit-shaped pores and the smallest average pore size.

Keywords: coal, sorption, pore structure