

Porównanie powierzchni właściwej i rozmiaru porów węgla metodami sorpcyjnymi w różnych temperaturach

ANNA PAJDAK, NORBERT SKOCZYŁAS

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

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań porozymetrycznych węgla kamiennego wyznaczonych metodą niskociśnieniowej adsorpcji gazowej. Pomiar przeprowadzono w kilku temperaturach, z zastosowaniem azotu (N_2) w temperaturze 77 K oraz ditlenku węgla (CO_2) w temperaturach 258 K, 273 K, 278 K i 288 K. Przy wykorzystaniu azotu jako adsorbentu określono objętość oraz powierzchnię właściwą mezoporów (BJH, BET). Ditlenek węgla posłużył do identyfikacji powierzchni właściwej zgodnie z założeniami modelu adsorpcji jednowarstwowej (Langmuir) i wielowarstwowej (BET). Określono objętość, wielkość i rozkład mikroporów (HK) oraz charakterystyczną energię adsorpcji zgodnie z modelem DA.

Słowa kluczowe: węgiel, powierzchnia właściwa, niskociśnieniowa adsorpcja gazowa

1. Wprowadzenie

Znajomość parametrów strukturalnych węgla takich jak powierzchnia właściwa, wielkość i rozkład porów, stanowi kluczową rolę z punktu widzenia jego wydobywania, wzbogacania oraz wykorzystania w energetyce. Jest również zasadniczym czynnikiem decydującym o efektywności sorpcji i desorpcji metanu [Gonet i in., 2010] oraz sekwestracji CO_2 w pokładach węglonośnych [Zarębska, 2012a; Czerw, Ceglarska-Stefańska, 2008].

Węgiel jest heterogenicznym materiałem pod względem struktury porowatej. Wyposażony jest w pory o różnych wymiarach, kształtach i objętościach, tworzących zróżnicowane systemy kanałów. Z uwagi na rozmiary oraz zachodzące w nich zjawiska adsorpcyjne, zgodnie z Międzynarodową Unią Chemii Czystej i Stosowanej [IUPAC, 1994], klasyfikuje się je na makropory (o średnicy powyżej 50 nm), mezopory (o średnicy 2 nm – 50 nm) i mikropory (o średnicy poniżej 2 nm). Makropory spełniają funkcję porów transportowych w procesach dyfuzji i filtracji gazów, a mezopory, zwane również porami przejściowymi, biorą znaczący udział w mechanizmie adsorpcji. Mikropory natomiast mają bardzo duży wkład w wielkość powierzchni materiału. Węgiel charakteryzuje się posiadaniem również tzw. submikroporów, tj. struktur, o średnicy poniżej 0,8 nm [Bałys, 2000]. Mają one największy udział w wielkości powierzchni właściwej i w przeciwieństwie do nieelastycznych makro i mezoporów, mogą ulegać odkształceniom w wyniku sorpcji cząstek adsorbentu. Rodzaj i ilość wstępujących w węglu porów uzależniona jest od czynników w jakich tworzyły się pokłady węglowe, a granice między poszczególnymi wielkościami porów są umowne.

Metody określania powierzchni właściwej węgla, w zależności od wykorzystanych zjawisk fizycznych i urządzeń pomiarowych, dzielą się na pośrednie i bezpośrednie [Radomski, Jarosiński, 2010]. Metody pośrednie, opierając się na znajomości uziarnienia oraz gęstości węgla, w sposób numeryczny określają powierzchnię właściwą, definiując ją jako powierzchnię zewnętrzną przypadającą na jednostkę masy. Polegają na wydzieleniu klas ziarnowych i sumowaniu powierzchni poszczególnych elementów, bądź zastosowaniu równań aproksymujących, opisujących skład granulometryczny. Słabą stroną tych metod jest ich niska dokładność, która zależy od ilości wydzielonych klas ziarnowych oraz kształtu ziaren.

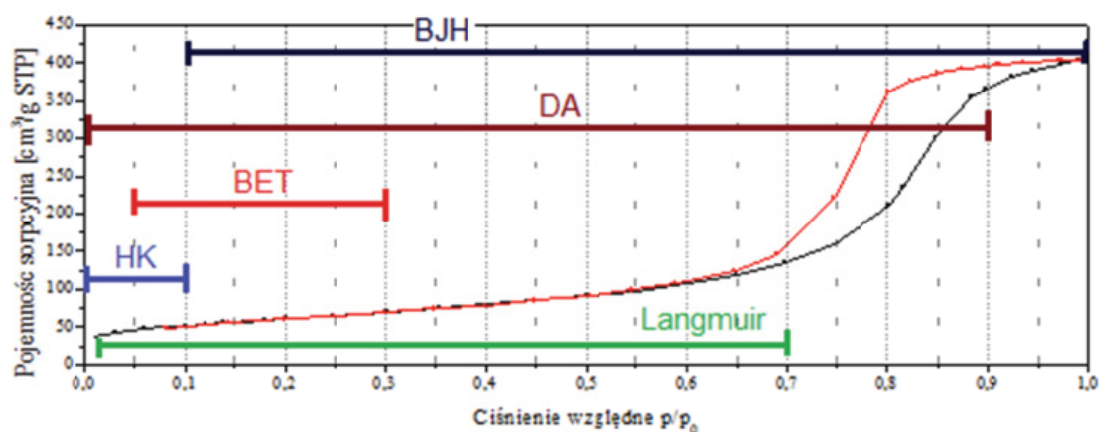
Dużo większą precyzję pomiaru powierzchni właściwej węgla wykazują metody bezpośrednie, uwzględniające powierzchnię zewnętrzną materiału wraz z porami otwartymi, bez uwzględnienia porów

zamkniętych, niemających połączenia z otoczeniem zewnętrznym. Do najpowszechniej stosowanych należą tu metody porozymetryczne, w tym porozymetria rtęciowa [Okolo, 2015] oraz pomiary nisko i wysokociśnieniowej adsorpcji par i gazów [Ju, 2005; Żyła, 2005; Cygankiewicz, 2006; Zarebska, 2012b].

2. Metoda niskociśnieniowej adsorpcji gazowej

Metoda niskociśnieniowej adsorpcji gazowej polega na zapelnianiu powierzchni ciała stałego cząsteczkami par gazu dzięki oddziaływaniom zachodzącym na granicy faz ciało stałe-gaz (siły niewysochnych wiązań chemicznych, siły van der Waals'a) pod ciśnieniem poniżej atmosferycznego. Dzięki znajomości ilości cząstek zaadsorbowanego gazu możliwa jest charakterystyka porowatości cząstek w zakresie mikro i częściowo mezoporów. Ze wzrostem ciśnienia względnego (p/p_0), przy ustalonej temperaturze, w pierwszej kolejności dochodzi do objętościowego wypełnienia submikro i mikroporów i utworzenia monowarstwy molekuł sorbowanego gazu. Kolejno następuje zapelnienie mezoporów na zasadach kondensacji kapilarnej i makroporów, gdzie cząstki sorbatu osiadają na ściankach porów warstwowo. Jako gazy sorbujące najczęściej wykorzystywany jest azot (N_2), argon (Ar), krypton (Cr), ditlenek węgla (CO_2) i węglowodory alifatyczne. Charakterystykę węgla przeprowadza się zazwyczaj przy użyciu ditlenku węgla oraz azotu.

Pełna identyfikacja struktury porowatej węgla polega na scharakteryzowaniu parametrów takich jak: powierzchnia właściwa, objętość, wielkość i rozkład porów. Wymaga to zastosowania różnych modeli sorpcyjnych w zależności od wyznaczanych cech, kształtu oraz zakresu średnic porów. Modele te opierają się na różnych założeniach wyjściowych oraz mają zastosowanie w określonym zakresie ciśnień względnych. Przedziały stosowalności poszczególnych teorii w zależności od ciśnienia względnego p/p_0 prezentuje rysunek 1.



Rys. 1. Zakres stosowalności teorii adsorpcyjnych w zależności od zakresu ciśnienia względnego p/p_0

3. Obszar powierzchni właściwej oraz rozkład wielkości mikroporów

Do najczęściej wykorzystywanych teorii służących określaniu powierzchni właściwej węgla należy model Langmuira oraz BET. Teoria Langmuira została zaproponowana w 1916 roku. Jest jedną z najstarszych powszechnie funkcjonujących metod, określanej mianem tzw. teorii jednowarstwowej. Zakłada występowanie na jednorodnej energetycznie powierzchni sorbentu tzw. centrów aktywnych. Na każdym z centrów sorbuje się jedna cząsteczka sorbatu i tworzy się monowarstwa. Cząsteczki nie oddziałują ze sobą wzajemnie oraz nie przemieszczają się. Ilość zaadsorbowanego adsorbentu tworzącego warstwę na powierzchni adsorbentu określa równanie (1).

$$a = a_m \frac{K_p}{1 + K_p} \quad (1)$$

gdzie:

- a – wielkość adsorpcji odpowiadająca zapelnieniu monowarstwy,
- a_m – pojemność monowarstwy (objętość zaadsorbowanego gazu dla monowarstwy),
- K_p – stała równowagi adsorpcji.

Teoria adsorpcji wielowarstwowej zaproponowana w 1938 roku przez Brunauera Emmetta i Tellera (BET) [Brunauer i in., 1938] opiera się na wykorzystaniu równania Langmuira. Przyjmuje założenia, że podczas sorpcji adsorbent równomiernie pokrywa się wielowarstwą cząstek, a pierwsza warstwa stanowi podłoże dla kolejnych tworząc kompleksy adsorpcyjne. Pierwsza warstwa posiada również różniącą się od kolejnych energię adsorpcji, która dla drugiej warstwy i wyższych jest taka sama i równa energii skraplania. Powierzchnia adsorbentu jest płaska, a cząsteczki wzajemnie ze sobą nie oddziałują. Ilość zaadsorbowanych cząstek adsorbentu zależy od ciśnienia par (p_0). Na podstawie punktów pomiaru adsorpcji gazu na powierzchni adsorbentu, wyznaczana jest izoterma zgodnie z równaniem (2):

$$a = \frac{a_m C p / p_0}{(1 - p / p_0) [1 + (C - 1) p / p_0]} \quad (2)$$

gdzie:

- p_0 – ciśnienie pary nasyconej adsorbowanego gazu,
- p – ciśnienie równowagowe adsorbowanego gazu,
- p/p_0 – ciśnienie względne dla doświadczalnie wyznaczonej izotermy adsorpcji,
- C – stała równowagi adsorpcji zależna od różnicy pomiędzy ciepłem adsorpcji pierwszej warstwy i ciepłem kondensacji.

Dzięki znajomości pojemności monowarstwy możliwe jest określenie powierzchni właściwej, przy wykorzystaniu liniowej formy równania izotermy BET (3):

$$\frac{p / p_0}{a(1 - p / p_0)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C - 1}{a_m C} p / p_0 \quad (3)$$

Uwzględniając tzw. powierzchnię siadania cząstki sorbatu, powierzchnia właściwa sorbentu określana jest wzorem (4):

$$S_{BET} = a_m \omega N_A \quad (4)$$

gdzie:

- ω – powierzchnia zajmowana przez pojedynczą cząsteczkę adsorbentu w warstwie monomolekularnej, tzw. powierzchnia siadania,
- N_A – liczba Avogadro.

Do kluczowych elementów charakterystyki materiałów mikroporowatych, do których zalicza się węgiel, należy również określenie objętości i rozkładu objętości porów. Umożliwia to metoda opracowana w 1983 roku przez Horvath i Kawazoe (HK) [Horvath, Kawazoe, 1983]. Opiera się ona na założeniu szczelinowego kształtu porów o równoległych ściankach. W zależności od ciśnienia adsorpcyjnego pory te nie zapełniają się sorbatem wcale lub zapełniają się w całości, a faza adsorpcyjna zachowuje się jak dwuwymiarowy gaz idealny. Metoda ta polega na określeniu liniowego wymiaru porów w zależności od ich potencjału adsorpcyjnego i określana jest zgodnie ze wzorami (5) i (6):

$$J(x) = -X(A) \left(\frac{dA}{dx} \right) \quad (5)$$

$$X(A) = -\frac{dV}{dA} \quad (6)$$

gdzie:

- $J(x)$ – funkcja rozkładu objętości porów,
- x – liniowy wymiar mikroporów,
- $-X(A)$ – funkcja rozkładu potencjału adsorpcyjnego,
- A – potencjał adsorpcyjny mikroporów,
- V – objętość zaadsorbowanego sorbatu.

Ponieważ mikropory w materiałach węglowych często posiadają szerokość zbliżoną do cząstki adsorbowanego gazu, ich zapełnianie nie podlega zasadom adsorpcji gazu na ściankach porów, ale następuje

na zasadzie objętościowej. Koncepcję tę rozwinęli w 1947 roku Dubinin i Raduszkiewicz, tworząc teorię objętościowego zapełniania mikroporów (TOZM) [Dubinin, 1960]. Jej uogólnienie stanowi metoda Dubinina i Astakhova (DA) [Dubinin, 1975]. Określa ona zależność ilości gazu zaadsorbowanego w mikroporach od charakterystycznej energii adsorpcji i potencjału adsorpcyjnego, który jest funkcją ciśnienia par adsorbentu. Wyraża się równaniem (7):

$$a_{mi} = a_{mi} \cdot \exp \left[-B \left(\frac{A}{\beta E_o} \right)^n \right] \quad (7)$$

gdzie:

- a_{mi} – ilość adsorbentu zaadsorbowana w mikroporach,
- a_{mi} – pojemność adsorpcyjna mikroporów,
- B – parametr strukturalny związany z liniowym wymiarem mikroporów,
- A – potencjał adsorpcyjny,
- β – współczynnik podobieństwa oddający właściwości adsorbentu,
- E_o – charakterystyczna energia adsorpcji.

W budowie porowatej węgla biorą udział również mezopory, do charakterystyki których stosuje się najczęściej pochodzącą z połowy poprzedniego stulecia teorię Barretta, Joynera i Halendy, tzw. BJH [Barrett i in., 1951]. Teoria ta opiera się na równaniu Kelvina [Klobes i in., 2006] i zakłada, że pory wypełniają się gazem na zasadach kondensacji kapilarnej pod wpływem wzrastającego ciśnienia. Istnieje ponadto zależność między ciśnieniem a grubością warstwy adsorbentu na ściankach porów, przy założeniu ich szczelinowego kształtu. Model ten umożliwia wyznaczenie powierzchni właściwej, objętości i rozkładu objętości porów.

4. Metodyka badań

Pomiary porozymetryczne wykonano na analizatorze ASAP 2020 firmy Micromeritics Instrument Corporation, przedstawionym na rysunku 2. Aparat składa się z dwóch stacji odgazowania ze złączami płaszczka grzejnego oraz stacji analizy. Do aparatu dołączone jest oprogramowanie zapisujące dane z procesu adsorpcji. Jest to w pełni zautomatyzowany układ umożliwiający pomiar powierzchni właściwej w zakresie od poniżej 0,001 m²/g do ponad 4000 m²/g. System pomiaru dostarcza ponadto danych na temat porowatości dla porów w zakresie od 0,35 nm do 300 nm, w zależności od zastosowanego adsorbentu.

Urządzenie posłużyło do określenia powierzchni właściwej, objętości oraz rozmiaru i rozkładu porów w węglu, pracując w przedziale ciśnień względnych p/p_0 od około 10⁻⁶ do 0,995.



Rys. 2. Analizator ASAP 2020

5. Węgiel i gazy sorbuujące

Materiałem zastosowanym do badań był węgiel z Kopalni Węgla Kamiennego „Budryk” z pokładu 358/1, którego charakterystykę prezentuje tabela 1. Próbkę w ilości 4 g stanowiła zmielony produkt o wydzielonej klasie ziarnowej mieszczącej się w zakresie 0,20-0,25 mm. Przed pomiarami próbkę odgazowano w warunkach zbliżonych do próżni (10 μmHg), w temperaturze 363 K przez okres 48 godzin. Każdorazowo przed pomiarem mikroporów próbkę dodatkowo wygrzewano w temperaturze 368 K w ciągu 4 godzin.

Tab. 1. Charakterystyka węgla kamiennego

Parametr	Wilgoć [%]	Części lotne V_{daf} [%]	Popiół A_d [%]	Refleksyjność R_0 [%]	Witrynit [%]	Inertynit [%]	Liptynit [%]
Węgiel kamienny	1,22	30,98	8,40	0,85	62,6	27,0	10,4

Pomiary adsorpcji wykonano przy wykorzystaniu gazów w postaci azotu w temperaturze 77 K oraz ditlenku węgla (CO_2) w temperaturach 258 K, 273 K, 278 K i 288 K. W zależności od ciśnienia pary nasyconej, wykorzystanego gazu i temperatury, pomiary przeprowadzane były w różnych zakresach ciśnienia względnego p/p_0 , które zawarto w tabeli 2.

Tab. 2. Zakresy stosowanych ciśnień p/p_0

Adsorbent	N_2	CO_2	CO_2	CO_2	CO_2
Temperatura	77 K	258 K	273 K	278 K	288 K
Zakres ciśnień względnych p/p_0	0,034-0,995	0,0003-0,044	0,0003-0,029	0,0003-0,026	0,0003-0,020

Wykorzystane gazy sorbujące cechują się różnym stopniem penetracji struktury porowatej. Wpływa na nią zarówno rozmiar i kształt cząsteczki, siły oddziaływań, jak i warunki termodynamiczne panujące podczas pomiaru.

Azot (N_2) jest gazem posiadającym zdolności wnikania w pory o rozmiarach większych od 0,7 nm (w temperaturze 77 K). Z uwagi na ten fakt nie jest wykorzystywany do pełnej identyfikacji mikroporów i submikroporów w węglu. Powierzchnia właściwa oraz objętość porów określone metodą BJH odnosiły się do zakresu mezoporów, a obliczona przy użyciu tego gazu powierzchnia BET – górnej granicy mikro oraz mezoporów.

Ditlenek węgla (CO_2) posiada liniową budowę i bardzo małą średnicę kinetyczną. W temperaturach okołokrytycznych (304 K), porównywalnych do warunków panujących w pokładach węglowych, jest w stanie wniknąć w struktury mikro i submikroporowate, niemal całkowicie je wypełniając. Jest z powodzeniem stosowanym adsorbentem na materiałach węglowych, a ich powierzchnia określona przy jego wykorzystaniu zbliżona jest do rzeczywistej. Adsorpcja z wykorzystaniem CO_2 posłużyła do określenia powierzchni właściwej mikroporów metodą Langmuira oraz powierzchni BET w dolnym zakresie stosowalności. Wyznaczono ponadto maksymalną objętość porów, średnią średnicę i rozkład porów zgodnie z modelem Korvath i Kawazoe oraz charakterystyczną energię adsorpcji według Dubinina i Astakhova.

6. Charakterystyka strukturalna węgla

Z uwagi na prężność pary nasyconej CO_2 w różnych temperaturach i związaną z tym dostępność porów w określonym zakresie ciśnień p/p_0 (tabela 2) parametry strukturalne węgla różniły się co do wartości, wykazując tendencję wzrostową wraz z malejącą temperaturą pomiaru. W temperaturze 258 K gaz adsorbujący wniknął w największą ilość porów, co skutkowało uzyskaniem najwyższych wartości parametrów. Określono jednowarstwową powierzchnię właściwą (Langmuira), która maksymalnie wyniosła prawie 100 m^2/g oraz powierzchnię BET – ponad 92 m^2/g . Objętość porów określono na ponad 0,03 cm^3/g STP, a średnia średnica porów mieściła się w zakresie 0,6-0,7 nm.

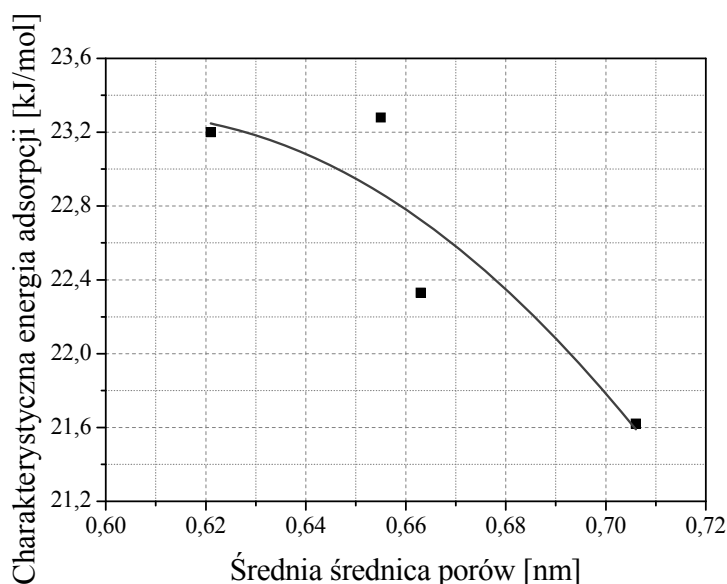
Zaobserwowane najwyższe wartości dostępnej powierzchni właściwej, wyznaczonej zgodnie z modelem jednowarstwowym, świadczą o przeważającym udziale struktur mikro i submikroporowatych w badanym węglu.

Pomiary powierzchni właściwej i objętości porów z wykorzystaniem azotu wykazały dużo mniejsze wartości tych parametrów. Wyznaczona objętość mezoporów wyniosła 0,002 cm^3/g STP. Powierzchnia właściwa (BJH) wyniosła 0,26 m^2/g , a z uwzględnieniem dolnej granicy mikroporów (BET) – 0,31 m^2/g . Tak niskie wartości świadczą o bardzo małym udziale struktur mezoporowatych w badanym węglu. Wyniki pomiarów porozymetrycznych prezentuje tabela 3.

Tab. 3. Strukturalne właściwości węgla z wykorzystaniem N₂ i CO₂ jako gazów sorbowanych

Parametry	Teoria	Adsorpcja N ₂	Adsorpcja CO ₂	Adsorpcja CO ₂	Adsorpcja CO ₂	Adsorpcja CO ₂
Temperatura		77 K	258 K	273 K	278 K	288 K
Powierzchnia właściwa, [m ² /g]	BET	0,31	92,58	89,56	88,49	78,56
	BJH	0,26	–	–	–	–
	Langmuir	–	99,78	87,88	84,93	78,84
Maksymalna objętość porów, [cm ³ /g]	BJH	0,002	–	–	–	–
	HK	–	0,031	0,024	0,022	0,019
Średnia średnica porów, [nm]	HK	–	0,71	0,66	0,65	0,62
Charakterystyczna energia adsorpcji, [kJ/mol]	D-A	–	21,62	22,33	23,28	23,20

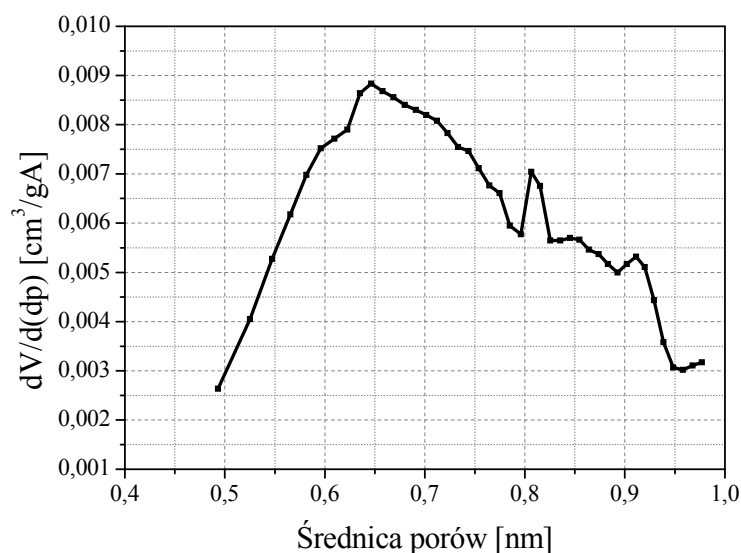
Ponieważ charakterystyka struktury porowatej opierała się na wykorzystaniu analizy matematycznej, konieczne było założenie jednorodnego szczelinowego kształtu porów. Relacje pomiędzy charakterystyczną energią adsorpcji a średnią średnicą mikroporów prezentuje rysunek 3. Określono je przy wykorzystaniu teorii HK i CO₂ jako gazu sorbowanego.



Rys. 3. Zależność pomiędzy charakterystyczną energią adsorpcji a średnią średnicą porów

Określona średnia średnica porów świadczy o submikroporowatej budowie badanego węgla. Wraz ze zmianą średniej średnicy porów, w zależności od temperatury pomiaru, malała ich charakterystyczna energia adsorpcji. Na podstawie tej zależności zaobserwowano, że im mniejsze są średnie średnice porów, tym wyższa jest bariera energetyczna potrzebna do pokonania sił dyspersyjnych pomiędzy molekułami adsorbentu i powierzchnią porowatą węgla. Zakres uzyskanych poziomów charakterystycznej energii adsorpcji jest porównywalny z publikowanymi wartościami [Mahajan, 1991; Okolo, 2015].

Na rysunku 4 zaprezentowano rozkład objętości mikroporów z pomiaru adsorpcji CO₂ w temperaturze 258 K zgodnie z teorią Horvath i Kawazoe. Największy udział objętości porów zaobserwowano w zakresie od 0,55nm do 0,80 nm, a jego wartość maksymalną uzyskano dla porów o średnicy 0,65 nm.



Rys. 4. Rozkład mikroporów HK z danych adsorpcji CO₂

7. Podsumowanie

Porowatość jest nierozłącznym elementem budowy węgla uzależnionej od szeregu czynników m.in. warunków w jakich tworzyły się pokłady węglowe i jego składu elementarnego. Z punktu widzenia możliwości wykorzystania go w przemyśle jak i badaniach naukowych, identyfikacja jego struktury porowatej ma bardzo duże znaczenie. W artykule przedstawiono wyniki niskociśnieniowych pomiarów porozymetrycznych węgla wyznaczonych przy wykorzystaniu adsorpcji N₂ i CO₂ w różnych temperaturach. Do charakterystyki struktur mezoporowatych oraz mikroporowatych w dolnym zakresie posłużył azot, natomiast do pełnej identyfikacji struktur mikroporowatych zastosowano ditlenek węgla. Wykorzystane modele teoretyczne i przeprowadzone na ich podstawie obliczenia wymagały przyjęcia założeń polegających m.in. na jednorodności energetycznej powierzchni węgla czy też dotyczących kształtu i sposobu zapełniania się porów. Mimo szeregu upraszczających wytycznych umożliwiły one pełną obserwację struktur porowatych oraz powierzchniowych.

Wykazano, że badany węgiel posiada typowo mikroporowatą budowę, o małym udziale mezoporów. Charakteryzuje się też niejednorodnością strukturalną, którą scharakteryzowano za pomocą rozkładu objętości mikroporów.

Praca została wykonana w roku 2014 w ramach prac statutowych realizowanych w IMG PAN w Krakowie, finansowanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Literatura

- Batys M., Buczek B., Ceglarska-Stefańska G., Grzybek T., Hołda S., Kreiner K., Milewska-Duda J., Nodzeński A., Ziętkiewicz J., Żyła M., 2000. *Układ Węgiel Kamienny-Metan w aspekcie desorpcji i odzyskiwania metanu z gazów kopalnianych*. Pod redakcją Żyły M., Uczelniane Wydawnictwo Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków, s. 11-33.
- Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P., 1951. *The determination of pore volume and area distribution in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms*. Journal of the American Chemical Society, 73, s. 373-380.
- Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., 1938. *Adsorption of gases in multimolecular layers*. J. Amer. Chem. Soc. 60, 309-319.
- Cygankiewicz J., Dudzińska A., Żyła M., 2006. *Związek między wartościami powierzchni właściwej wyznaczonej metodą sorpcji azotu i ditlenku węgla a skłonnością węgla kamiennych do samozapalenia*. Archiwum Górnictwa, 51, 2.
- Czerw K., Ceglarska-Stefańska G., 2008. *Dynamika deponowania gazów kopalnianych w strukturze porowatej węgla kamiennego*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, 24, 3/3, s. 57-67.
- Dubinin M.M., 1960. *The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces*. Chemical Reviews, 60, s. 235-241.
- Dubinin M.M., 1975. *Adsorpcja i porowatość*. WAT, Warszawa.

- Gonet A., Nagy S., Rybicki C., Siemek J., Stryczek S., Wiśniowski R., 2010. *Technologia wydobycia metanu z pokładów węgla (CBM)*. *Górnictwo i Geologia*, 5, 3, s. 5-25.
- Horvath G., Kawazoe K., 1983. *Method for the calculation of the effective pore size distribution in molecular sieve carbon*. *Journal Chemical Engineering, Japan*, 16, s. 470-475.
- IUPAC, 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*, 1994, 66, 8, s. 1739-1758
- Ju Y., Jiang B., Hou Q., Wang G., 2005. *Relationship between nanoscale deformation of coal structure and metamorphic-deformed environments*. *Chinese Science Bulletin*, 50, 16, s. 1784-1795.
- Klobes P., Meyer K., Munro R.G., 2006. *Porosity and Specific Surface Area Measurements for Solid Materials*. NIST Recommended Practice Guide, NIST, Special publication, 960-17.
- Mahajan O.P., 1991, *CO₂ surface area of coals: the 24-year paradox*. *Carbon*, 29 (6), s. 735-742.
- Okolo G.N., Everson R.C., Neomagus H.W.J.P., Roberts M.J., Sakurovs R., 2015. *Comparing the porosity and surface areas of coal as measured by gas adsorption, mercury intrusion and SAXS techniques*. *Fuel*, 141, 293-304.
- Radomski P., Jarośniński A., 2010, *Wyznaczenie powierzchni właściwej materiałów ziarnistych w aspekcie stosowania jej wielkości w wybranych procesach technologicznych*. *Czasopismo Techniczne, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej*, 10, rok 107, s. 267-276.
- Syl&Ant Instruments, materiały szkoleniowe: II-ga Szkoła Adsorpcji, 25-26.04.2013, Toruń.
- Zarębska K., 2012a. *Analiza możliwości wykorzystania polskich węgli kamiennych do sekwestracji CO₂*. GIG, 2012, Katowice.
- Zarębska K., 2012b. *Experimental studies on sorption processes of CH₄ on selected Polish coal samples, Nowe spojrzenie na wybrane zagrożenia naturalne w kopalniach*. Praca zbiorowa pod red. Stanisława Pruska i Janusza Cygankiewicza, GIG, Katowice.
- 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.

Comparison of surface area and pore size distribution of coal use of sorption methods at different temperatures

Abstract

This paper presents the results of the porosimetric studies on coal appointed by low pressure gas adsorption. Measurements were carried out at several temperatures with gaseous adsorbate: nitrogen (N₂) at 77 K and carbon dioxide (CO₂) at temperatures of 258 K, 273 K, 278 K and 288 K. Nitrogen was used to determine volume and surface area of the mesopores (BJH, BET). Carbon dioxide was used to identify a specific surface area in accordance of monolayer (Langmuir) and multilayer (BET) adsorption models. The following parameters were identified: volume, size and distribution of micropores (HK) as well as characteristic energy of adsorption according to DA model.

Keywords: coal, surface area, low pressure gas adsorption