

Przegląd metod i narzędzi pomiarowych do badań właściwości sorpcyjnych ośrodków porowatych

ŁUKASZ ANIOŁ 

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

Streszczenie

W artykule przedstawiono przegląd metod i narzędzi pomiarowych do określania właściwości sorpcyjnych ośrodków porowatych. Skoncentrowano się na opisie metod badawczych oraz zaprezentowano przegląd aparatury dostępnej w Instytucie Mechaniki Górotworu PAN, którą dotychczas wykorzystano w prowadzonych badaniach na przestrzeni lat. Metody pomiarowe sorpcji dzieli się na wolumetryczne, grawimetryczne oraz przepływowe. W Pracowni Mikromerytyki nadal rozwijane są nowe metody i narzędzia do badań sorpcji selektywnej, w kontekście wychwytu gazów cieplarnianych.

Słowa kluczowe: Sorpcja gazów, CO₂, CH₄, metoda wolumetryczna, metoda grawimetryczna, metoda przepływowa

1. Wstęp

W dzisiejszym świecie dynamiczny rozwój przemysłu i troska o środowisko stają się coraz bardziej złożonym problemem, w którym obydwa powyższe aspekty są ze sobą ściśle związane. Sukcesywnie, gdy społeczeństwo dąży do osiągnięcia zrównoważonego wzrostu i minimalizowania negatywnego wpływu na planetę, badania nad sorpcją ośrodków porowatych stają się niezwykle istotne. Te badania odgrywają bowiem kluczową rolę w identyfikacji, opracowaniu i optymalizacji materiałów, które mogą mieć ogromny wpływ na różnorodne dziedziny, w tym przemysł i ochronę środowiska.

Rozwój przemysłu opiera się na innowacjach i ciągłym doskonaleniu procesów produkcyjnych. Badania nad sorpcją pozwalają na opracowanie nowych materiałów, które mogą zrewolucjonizować różnorodne branże, od energetyki przez przetwórstwo chemiczne i farmaceutykę. Materiały porowate mogą być wykorzystywane do skuteczniejszej separacji substancji, magazynowania i transportu energii, czy też oczyszczania wód i powietrza.

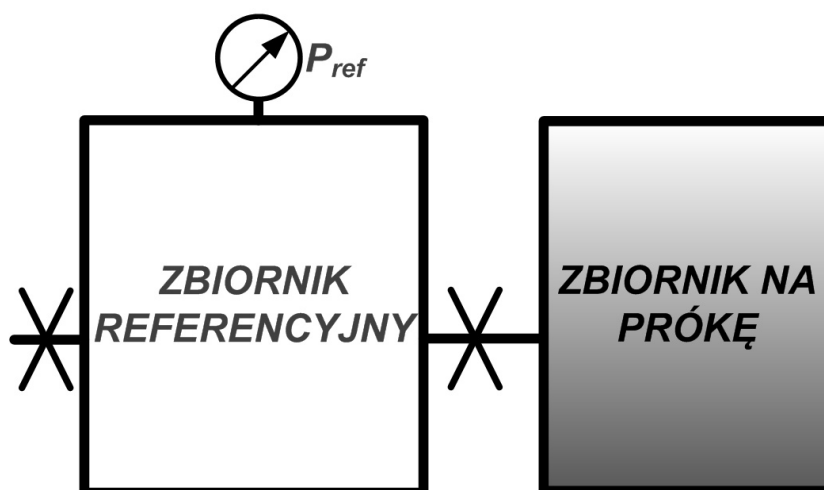
Ośrodki porowate, takie jak adsorbenty, katalizatory, membrany i inne materiały z dużą powierzchnią wewnętrzną oraz skomplikowaną strukturą porów, stanowią fundament dla wielu procesów przemysłowych. Badania sorpcji, czyli zdolności materiału do wchłaniania substancji z otoczenia, są niezwykle ważne dla projektowania bardziej efektywnych i wydajnych procesów produkcyjnych. Dodatkowo właściwości strukturalne tych materiałów, takie jak wielkość i kształt porów, wpływają na ich zdolność do adsorpcji, absorpcji i katalizy, co może znacząco poprawić wydajność i jakość produkcji. Materiały porowate mogą być używane do kumulowania szkodliwych substancji chemicznych, odzyskiwania cennych surowców oraz poprawiania efektywności procesów oczyszczania.

Globalne wyzwania związane z zanieczyszczeniem, zmianami klimatycznymi i zrównoważonym wykorzystaniem zasobów wymagają interdyscyplinarnego podejścia, w którym badania nad materiałami porowatymi odgrywają niezwykle ważną rolę. Obecnie następuje nieustanny technologiczny rozwój w dziedzinie nowych rozwiązań konstrukcyjnych, zwłaszcza mechatronizacji modułów wykonawczych, stosowanych znacznie częściej w urządzeniach, w technikach zabezpieczeń oraz w inteligentnych systemach bezpieczeństwa.

Sorpcja jest procesem spotykanym w wielu układach naturalnych, biologicznych oraz chemicznych. Sorpcja powierzchniowa, zachodząca na granicy faz i prowadząca do wiązania cząsteczek na powierzchni granicy faz zwana jest adsorpcją [Gawor i Skoczylas, 2014]. Z kolei absorpcja jest procesem chemicznym i związana ona jest z wnikaniem substancji do wnętrza fazy. W zależności od rodzaju graniczących faz, proces sorpcji można rozpatrywać w układach: ciecz-gaz, ciało stałe-gaz, ciało stałe-ciecz oraz ciecz-ciecz [Paderewski, 1980; Ościk, 1983].

2. Metody pomiarowe do badań sorpcji

Aparatura laboratoryjna wykorzystywana w badaniach sorpcyjnych ma zastosowanie w wielu branżach, które związane są z naukami geologicznymi [Skoczylas i in., 2015; Olajossy, 2014; Dudzińska i in., 2013], chemicznymi [Pajdak i in., 2015; Walawska i in., 2014], biologicznymi i innymi. Badania procesu sorpcji opierają się zasadniczo na trzech metodach: wolumetrycznej, grawimetrycznej oraz przepływowej. Jedną z najbardziej popularnych metod jest metoda wolumetryczna. Metoda ta została gruntownie opisana w pracy Pillalamarry i in. [2011], w której to autorzy zaprezentowali najczęściej stosowane wolumetryczne rozwiązanie konstrukcyjne. Wykorzystano tu dwa połączone są ze sobą zbiorniki o określonych objętościach (Rys. 1). Metoda ta została opisana szerzej w pracy [Kudasik, 2015]. Zbiornik referencyjny pełni tu rolę zbiornika zasilającego, wypełnionego gazem przeznaczonym do sorpcji, natomiast w drugim zbiorniku umieszczona jest próbka sorbentu. W momencie rozpoczęcia pomiaru otwierany jest zawór pomiędzy zbiornikami. Znając początkowe ciśnienie w zbiorniku referencyjnym oraz rejestrując zmiany spadku ciśnienia po otwarciu zaworu, wyliczana zostaje ilość zasorbowanego gazu przez próbkę, korzystając z równania stanu gazu.



Rys. 1. Schemat ideowy standardowego urządzenia do badania sorpcji metodą wolumetryczną

Zaletą tego rozwiązania jest prosta konstrukcja, dzięki czemu jest ono łatwe w obsłudze. Wadą rozwiązania jest jednak fakt, że pomiar nie odbywa się w warunkach izobarycznych. Dopiero po zakończeniu szeregu procesów związanych z transportem i sorpcją gazu w próbce, możliwe jest odnotowanie rezultatów pomiaru. Konieczne jest tu bowiem oczekiwanie na osiągnięcie stanu równowagi sorpcyjnej.

Kolejną metodą stosowaną w badaniach sorpcyjnych jest metoda grawimetryczna. Urządzenia grawimetryczne rejestrują zmiany masy próbki związane z procesami sorpcyjnymi. Pomiar prowadzony jest w warunkach stałego ciśnienia. Są to urządzenia o skomplikowanej budowie i charakteryzują się wysoką precyzją. Wadą metody grawimetrycznej jest konieczność uwzględniania siły wyporu gazu wywieranego na próbkę.

Ostatnią opisywaną metodą stosowaną w badaniach sorpcyjnych jest metoda przepływowa. Metoda ta opiera się na przepływie sorbatu (gazu lub cieczy) przez próbkę sorbentu w określonych warunkach. Umożliwia ona analizę dynamicznego procesu sorpcji, w którym sorbat jest dostarczany do próbki w sposób ciągły. Badania w IMG PAN z użyciem tego typu metody przeprowadzono na autorsko skonstruowanej aparaturze [Skoczylas, 2015; Topolnicki i in., 2009; Kudasik i Topolnicki, 2010]. Przepływowe metody pomiaru sorpcji są szczególnie przydatne, gdy konieczne jest określenie zmiany ilości sorbatu w funkcji czasu,

a nie tylko jego końcowe stężenie po osiągnięciu stanu równowagi sorpcyjnej. Metodami przepływowymi można badać sorpcję w dynamiczny sposób, co jest szczególnie istotne pod względem potrzeb przemysłu, gdzie czas przebiegu procesu przepływu i wymiany gazów lub cieczy ma kluczowe znaczenie. Metoda ta wykorzystywana jest również do separacji i wychwytu gazów cieplarnianych (GHG) z mieszanin.

3. Narzędzia i urządzenia do pomiaru sorpcji stosowane w IMG PAN

Jednym z komercyjnych urządzeń stosowanych do pomiarów adsorpcji gazów i par jest analizator ASAP 2020 (Micromeritics). Urządzenia typu ASAP są automatycznymi analizatorami do badań metodą niskociśnieniowej adsorpcji gazów i par (LPA). Umożliwiają one dokładne badania strukturalne materiałów porowatych, lecz mogą one również zostać wykorzystane do badań sorpcji w warunkach niskociśnieniowych. Analiza przeprowadzana jest w kontrolowanych warunkach temperatury i ciśnienia, a wyniki pomiarów są wykorzystywane do tworzenia izoterm adsorpcji, czyli zależności ilości zasorbowanego adsorbatu od jego stężenia w fazie gazowej. Metoda LPA jest powszechnie stosowana w badaniach naukowych i przemysłowych, szczególnie w dziedzinach związanych z materiałoznawstwem, inżynierią środowiska chemią oraz inżynierią chemiczną [Walawska i Pajdak, 2016]. ASAP 2020 (Rys. 2) pracuje w warunkach izotermicznych i zakresie temperatur 77-313 K i w zakresie ciśnienia bezwzględnego 0-0,1 MPa. Do procesu adsorpcji wykorzystywane są wybrane gazy: azot (N), dwutlenek węgla (CO₂), argon (Ar), metan (CH₄) oraz Hel (He) do pomiaru objętości wolnej przy pomiarze. Możliwy jest również pomiar adsorpcji pary wodnej (H₂O).

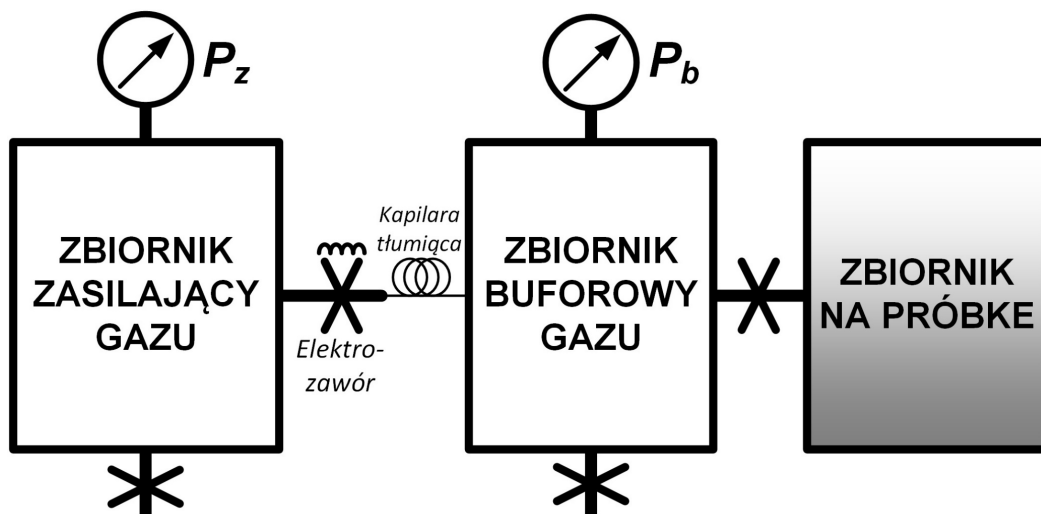


Rys. 2. Zdjęcie analizatora ASAP 2020 [Pajdak i Skoczylas, 2014]

W pracy Pajdak [2018] opisano efektywność sorpcyjną węgla kamiennych względem CO₂ i N₂ w różnych temperaturach w warunkach niskociśnieniowych. W oparciu o parametr pojemności sorpcyjnej w metodzie LPA istnieje możliwość wyznaczenia parametrów strukturalnych, takich jak: powierzchnia właściwa, objętość porów, średnia średnica porów i dystrybucja wielkości porów. Porównawcza charakterystyka strukturalna powierzchni węgla kamiennych z terenu GZW została zaprezentowana w pracach Pajdak i Skoczylas [2014] oraz Pajdak [2015]. Podobna koncepcja, opierająca się na badaniach porównawczych z użyciem różnych metod w tym LPA, została wykorzystana do badań skał dolomitu z polskich kopalń rud miedzi, zrealizowanych w ramach projektu LIDER (NCBiR LIDER/003/408/L-4/12/NCBR/2013) [Pajdak i Kudasik 2016; Pajdak i in., 2017; Pajdak i Kudasik 2017; Kudasik i in., 2018; Kozieł i Pajdak 2018]. Powiązано również parametry sorpcyjne i strukturalne w materiałach węglowych pochodzenia naturalnego i antropogenicznego [Pajdak i in., 2019]. Pomiarzy LPA stanowią często również element wspomagający do badań sorpcji konkurencyjnej [Pajdak i in., 2019], czy sorpcji wymiennej gazów [Skoczylas i in., 2023] na węglu kamiennym oraz do badań sorpcyjnych haloizytu [Pajdak i in., 2020], czy badań przepuszczalności

skął różnego pochodzenia [Kudasik i in., 2023a]. Są one również elementem wspomagającym zrozumienie efektów termicznych towarzyszących sorpcji na materiałach porowatych [Wierzbicki i in., 2019].

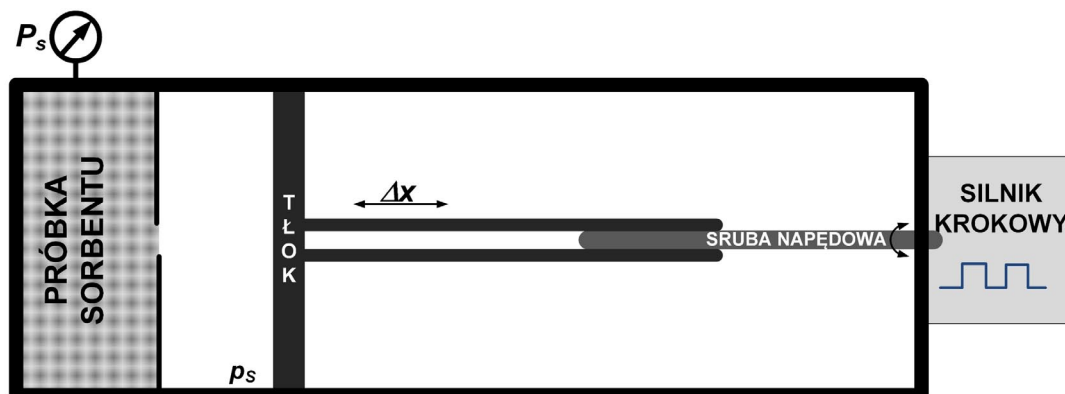
Przykładem kolejnego wolumetrycznego urządzenia sorpcyjnego, udoskonalonego o pracę w warunkach izobarycznych, jest sorpcjomat manometryczny (Rys. 3), skonstruowany w Instytucie Mechaniki Górotworu PAN [Kudasik, 2011]. W odniesieniu do koncepcji przedstawionej w artykule Kudasik [2015], sorpcjomat manometryczny został rozbudowany o dodatkowy zbiornik buforowy, w którym utrzymywane jest stałe ciśnienie w trakcie pomiaru. Idea budowy tego urządzenia opiera się na rozwiązaniach komercyjnych, jest za to zdecydowanie mniej kosztowna.



Rys. 3. Schemat ideowy sorpcjomatu manometrycznego

Stabilizacja ciśnienia gazu odbywa się w zbiorniku buforowym, połączonym w trakcie pomiaru ze zbiornikiem z próbką. Gaz ze zbiornika zasilającego do zbiornika buforowego przepływa przez elektrozawór i kapilarę tłumiącą. Sterowanie pracą elektrozaworu realizowane jest za pomocą dwustanowego regulatora. Na wejście tego regulatora kierowany jest sygnał z przetwornika ciśnienia, którego wartość dostarcza informacje o konieczności otwarcia lub zamknięcia elektrozaworu. Otwarcie elektrozaworu wywołuje skokowy przyrost ciśnienia, kompensując ubytek gazu wywołany przez sorpcję. Ilość gazu związanego sorpcyjnie wyznaczana jest jako wynik bilansu zawartości tych trzech zbiorników. Zaprezentowany sorpcjomat manometryczny umożliwi badania sorpcji w warunkach izobarycznych, regulowanego w zakresie 0-1,6 MPa [Kudasik, 2016]. Jego odpowiednia modyfikacja umożliwi również badania wpływu wilgoci na pojemność sorpcyjną sorbentów względem gazów [Kudasik i in., 2019; Pajdak 2020].

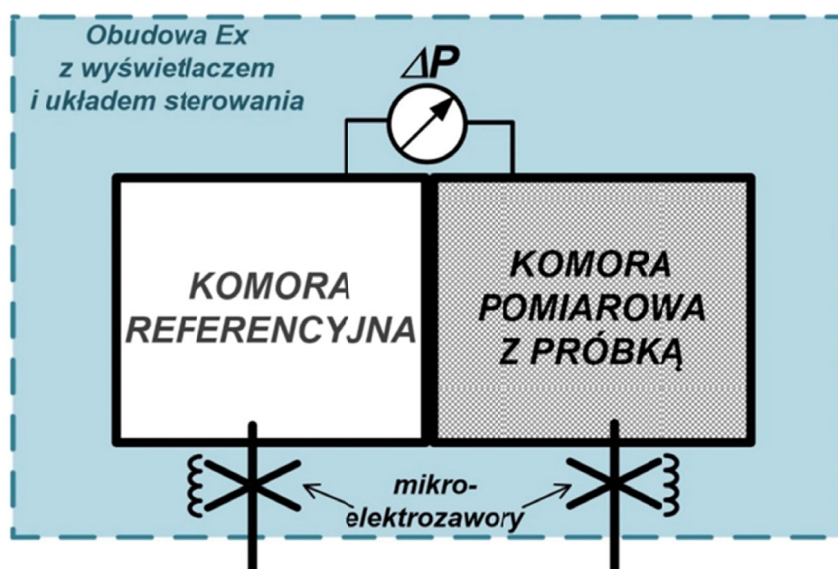
Kolejnym urządzeniem wolumetrycznym skonstruowanym w IMG PAN, pracującym w warunkach izobarycznych jest sorpcjomat tłokowy (Rys. 4) [Kudasik, 2012]. Unikatowość konstrukcji sorpcjomatu tłokowego potwierdzona została patentem (P.222878).



Rys. 4. Schemat ideowy sorpcjomatu tłokowego

Sorpcjomat tłokowy wyposażony jest w cylinder z tłokiem przemieszczanym z wykorzystaniem silnika krokowego za pośrednictwem śruby napędowej. Pomiar ilości zasorbowanego gazu wyznacza się na podstawie przemieszczenia tłoka. Przemieszczenie to określa się na podstawie pozycji osi wirnika silnika krokowego. Wirnik obraca się skokowo po zadaniu mu impulsu sterującego. Przemieszczenie tłoka określa objętość gazu zasorbowanego w próbce, mierzoną w warunkach temperatury i ciśnienia pomiaru. W stosunku do poprzedniego rozwiązania cechuje go wysoka precyzja w utrzymywaniu warunków izobarycznych pomiaru sorpcji. Wadą rozwiązania są trudności związane dokładnością pomiaru przemieszczenia tłoka, w szczególności w wyższych ciśnieniach pomiaru. Urządzenie zostało przetestowane w stosunku do komercyjnego rozwiązania i wykazało zgodność wyników pomiarowych. Średnia różnica wynosiła około 1,64% w ponad 30 pomiarach [Kudasik, 2017].

Urządzeniem zbudowanym w ramach projektu LIDER/31/103/L-3/11/NCBR/2012 jest cyfrowy rejestrator emisji metanu CREM do pomiaru desorbowlanej zawartości metanu [Skoczyła i in., 2015]. Unikatowość CREMa potwierdzona została uzyskaniem patentem (P.224062). Urządzenie to może pracować w warunkach laboratoryjnych, ale umożliwia również prowadzenia pomiarów dołowych w kopalni, bezpośrednio po pobraniu próbki, co jest istotną zaletą tego urządzenia. Próbka węgla przeznaczonego do badań pobierana jest w warunkach dołowych i umieszczana w analizatorze. CREM składa się z dwóch komór: referencyjnej i pomiarowej (Rys. 5).

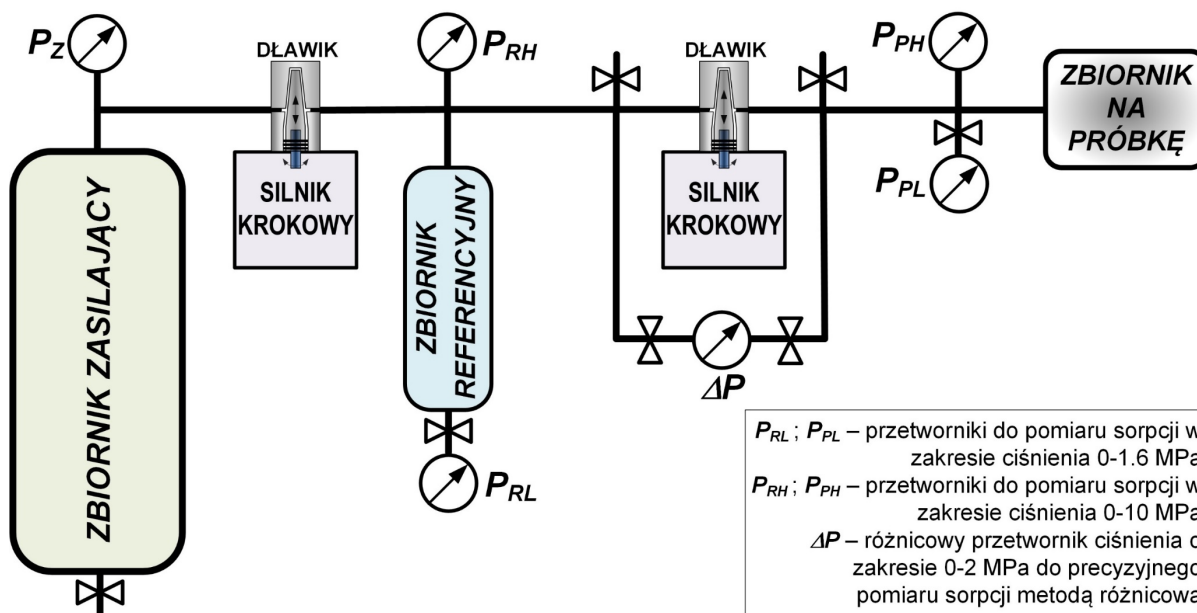


Rys. 5. Schemat ideowy cyfrowego rejestratora emisji metanu CREM [Kudasik, 2015]

Za pomocą różnicowego przetwornika ciśnienia ΔP rejestrowane jest ciśnienie różnicowe pomiędzy komorami, będące miarą desorpcji. Komory połączone są również z otoczeniem za pomocą mikro-elektrozaworów, które domyślnie są zamknięte. Emisja metanu z próbki węgla, umieszczonej w komorze pomiarowej, powoduje przyrost ciśnienia względem komory referencyjnej. W momencie zbliżenia się wartości ciśnienia różnicowego do górnego zakresu pomiarowego przetwornika ciśnienia ΔP , następuje krótkie otwarcie mikro-elektrozaworów. Ma to na celu wyrównanie ciśnienia różnicowego. Opisany schemat powtarzany jest cyklicznie, aż do momentu zakończenia procesu emisji metanu z próbki.

Jednym z najnowszych urządzeń sorpcyjnych zbudowanych w Instytucie jest sorpcjomat wysokociśnieniowy (Rys. 6) (Kudasik i in., 2022). Konstrukcja sorpcjomatu wysokociśnieniowego została zastrzeżona patentem (P.220486). Stawiane wymagania i unikatowość zbudowanego urządzenia, względem komercyjnych rozwiązań, to przede wszystkim możliwość prowadzenia pomiarów w warunkach izobarycznych w szerokim zakresie ciśnień 0-10 MPa.

Istotnymi wymaganiami przy konstruowaniu aparatury były niski stopień skomplikowania urządzenia, wielozakresowość pomiaru umożliwiającą pomiary zarówno w wysokim, jak i niskim ciśnieniu gazu. Dodatkową zaletą urządzenia jest skalowalność próbki używanej do badań, umożliwiającą pomiary o szerokim zakresie wagowym. Dzięki działaniu urządzenia w szerokim zakresie ciśnień, możliwy jest pomiar sorpcji CO_2 w pełnym zakresie p/p_0 . Idea działania urządzenia jest zbliżona do pracy sorpcjomatu manometrycznego

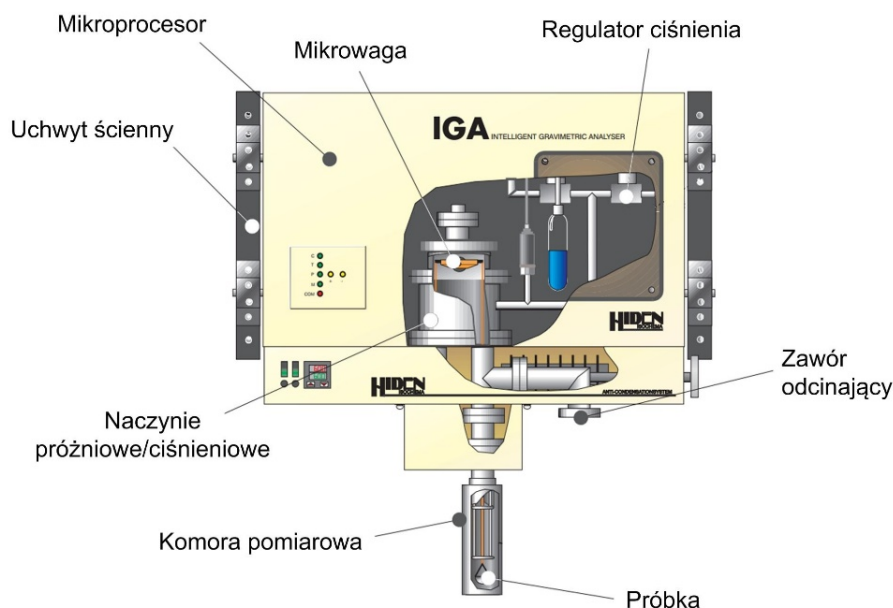


Rys. 6. Schemat ideowy sorpcjomatu wysokociśnieniowego

[Kudasik, 2016], działającego w zakresie ciśnień 0-1,6 MPa. Sorpcjomat wysokociśnieniowy składa się z trzech zbiorników. Zbiornik zasilający pełni rolę źródła gazu do uzupełniania zbiornika referencyjnego. Na podstawie spadku ciśnienia w zbiorniku referencyjnym wyznaczana jest ilość gazu zasorbowanego w próbce. Objętość zbiornika na próbkę umożliwia zmianę wielkości dostosowaną do rodzaju próbki. Zbiorniki sorpcjomatu wysokociśnieniowego połączone są ze sobą za pomocą regulatorów ciśnienia, których rolę pełnią dławiki przepływu sterowane silnikami krokowymi. Sorpcjomat wysokociśnieniowy wykorzystany był między innymi do badań sorpcji CH_4 na węglu kamiennym [Kudasik, 2022].

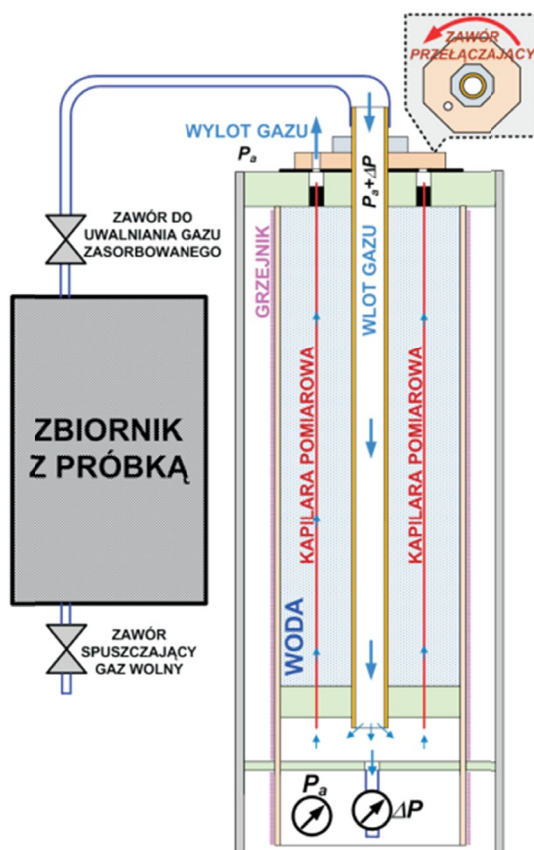
Przykładem urządzenia wykorzystującego grawimetryczną metodę pomiarową jest IGA-001 (Rys. 7) (*Intelligent Gravimetric Analyser*) firmy Hiden Isochema. Jest to zaawansowana aparatura wykorzystująca technikę pomiarową stosowana w badaniach sorpcji i desorpcji. Umożliwia ona monitorowanie zmian masy próbki w zależności od czasu w kontrolowanych warunkach izotermicznych. Pomiaru prowadzone są w warunkach stałego ciśnienia gazu, regulowanego w zakresie 0-2 MPa, oraz przy stałej temperaturze, regulowanej w zakresie 273-353 K. Zmiana masy próbki, wywołana sorpcją/desorpcją jest monitorowana przy użyciu bardzo precyzyjnej wagi. Wyniki pomiarów sorpcyjnych na tym urządzeniu umożliwiają uzyskanie izoterm sorpcji względem wybranych gazów oraz określenie pojemności sorpcyjnej sorbentów.

Istnieje wiele prac dotyczących węgla kamiennego, powstałych w Instytucie z wykorzystaniem tego rozwiązania grawimetrycznego. Urządzenie to zostało również wykorzystane przy badaniu zjawiska emisji gazów podczas wyrzutu metanu i węgla przeprowadzonych na próbkach z KWK Zofiówka w oraz KWK Budryk [Skoczylas i in., 2019]. Przeprowadzono badania przedstawiające wpływ wielkości ziarna wybranych węgli na zmianę procesu dyfuzji i na przebieg izoterm sorpcji [Kozieł i in., 2024]. Badano również procesy powtarzalności procesów sorpcyjnych zachodzących w układzie węgiel-metan [Kudasik i in., 2017], sorpcji konkurencyjnej CO_2 i CH_4 [Pajdak i in., 2019], czy sorpcji wymiennej CO_2/CH_4 [Skoczylas i in., 2023]. Określano również efektywność sorpcji CO_2 na materiałach syntetycznych, takich jak silikony [Pajdak i Skoczylas, 2017]. Scharakteryzowano możliwość wykorzystania nowoczesnych struktur polimerowych jako zrównoważone systemy magazynowania metanu [Jodłowski i in., 2022]. Warto nadmienić, że analizy opisaną tu metodą grawimetryczną umożliwiają określenie nie tylko efektywności sorpcji gazów ale i kinetyki procesów ich dyfuzji w węglu w stosunku do wybranych gazów cieplarnianych [Pajdak i in., 2019; Skoczylas i in., 2020], jak i dyfuzji wodoru w materiałach syntetycznych [Pajdak i Skoczylas, 2018]. Przy zastosowaniu odpowiednich modeli teoretycznych umożliwiają dodatkowo uzyskanie informacji na temat wybranych właściwości strukturalnych materiałów. IGA-001 jest przydatnym narzędziem w badaniach związanych z adsorbentami, membranami, kompozytami sorpcyjnymi i innymi materiałami porowatymi wykorzystywanymi w procesach separacji, oczyszczania oraz magazynowania substancji gazowych i ciekłych. W Instytucie analizator IGA-001 jest stosowany głównie w pomiarach sorpcyjnych na materiałach porowatych.



Rys. 7. Schemat budowy urządzenia grawimetrycznego IGA-001 [Kudasik, 2015]

Kolejną grupą urządzeń stanowią rozwiązania oparte o przepływową metodę pomiarową. W Instytucie zbudowano masowy przepływomierz kapilarny (Rys. 8), służący do pomiarów kinetyki uwalniania zasorbowanego w próbce gazu. Unikatowość przepływomierza kapilarnego została zastrzeżona dwoma patentami (P.215527, P.214336).

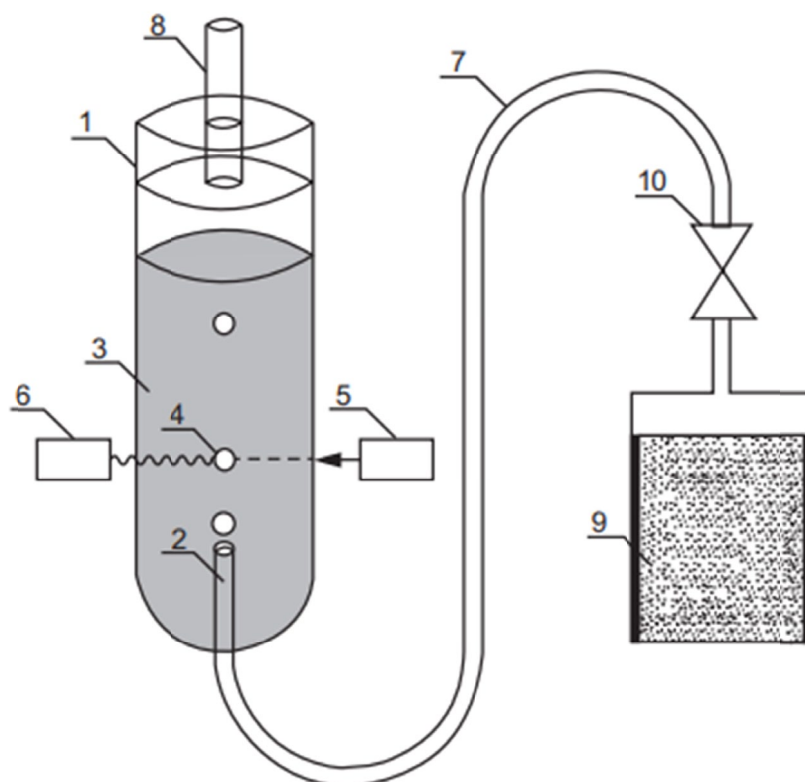


Rys. 8. Schemat budowy przepływomierza kapilarnego do badań emisji gazów z sorbentów [Kudasik, Topolnicki, 2010]

Próbka umieszczona jest w hermetycznym pojemniku i nasyca jest gazem do stanu równowagi sorpcyjnej, w określonych warunkach ciśnienia i temperatury. Następnie, po usunięciu nadmiaru gazu

wolnego z pojemnika, rejestrowana jest desorpcja uwalnianego gazu. Masowy wydatek gazu wyrażany w mol/s, obliczany jest na podstawie rejestracji spadku ciśnienia na kapilarze, przez którą gaz opuszcza pojemnik z próbką. Zastosowano tu szeroko zakresowy przepływomierz o czterech zakresach pomiarowych: 0-150 $\mu\text{mol/s}$, 0-45 $\mu\text{mol/s}$, 0-18 $\mu\text{mol/s}$ i 0-4 $\mu\text{mol/s}$, które mogą być zmieniane w trakcie wielogodzinnego procesu desorpcji gazu z próbki. Rozwiązanie to jest bardzo korzystne pod względem finansowym w stosunku do komercyjnych przepływomierzy [Topolnicki i in., 2009]

Następnym skonstruowanym urządzeniem wykorzystującym przepływowa metodę pomiaru jest przepływomierz bąbelkowy (Rys. 9) [Skoczylas, 2015]. Zasada działania omawianego przyrządu polega na zliczaniu uwolnionych pęcherzyków gazu z dyszy pomiarowej zanurzonej w cieczy.



Rys. 9. Schemat ideowy budowy przepływomierza bąbelkowego – 1 – naczynie pomiarowe, 2 – dysza, 3 – ciecz, 4 – pęcherzyk gazu, 5 – źródło światła, 6 – odbiornik światła, 7 – rurka transportowa, 8 – wylot przepływomierza, 9 – próbka, 10 – zawór odcinający [Skoczylas, 2015]

Pojemnik na ciecz i dysza pomiarowa zbudowane są tu z ogólnodostępnych na rynku elementów: szklanej probówki i długiej igły. Zaletą zastosowania igły jest łatwość jej zamontowania dzięki ciasnej końcówce. Igły wykonane są z wysokiej jakości stali chirurgicznej, którą można odpowiednio uformować i która gwarantuje brak interakcji z otoczeniem, nawet przy długotrwałym zanurzeniu w cieczy. Podstawą prototypu jest obudowa monolityczna wykonana z Ertacetalu H. W obudowie wykonano pionowy otwór na szklany pojemnik z płynem oraz dodatkowo dwa poziome otwory. Po napełnieniu pojemnika z próbką zamyka się go pokrywą. Całość konstrukcji mocuje się za pomocą gwintu i uszczelniona grubym pierścieniem typu O-ring. Emisja światła w kierunku dyszy następuje dzięki obecności modułu laserowego (7 mW, 2,5/4 V prądu stałego, 655 nm). Światło wykrywa się przy użyciu fototranzystora ($\lambda_{p\text{max}} = 570 \text{ nm}$). Fototranzystor zamocowany jest wewnątrz tulei wykonanej z Ertacetalu H, co z kolei umożliwia jej zamocowanie wewnątrz obudowa urządzenia. Bezpośrednią miarą emisji gazu jest częstotliwość, z jaką pęcherzyki gazu oddzielają się od dyszy pomiarowej i jest ona rejestrowana przez elementy optoelektroniczne składające się ze źródła światła i odbiornik.

Kolejnym urządzeniem wykorzystującym przepływowa metodę pomiaru sorpcji był analizator do badań procesów transportu, sorpcji i sorpcji wymiennej, na próbce w warunkach obciążenia okólnego, zbudowany w ramach projektu OPUS/2016/23/B/ST8/00744. Urządzenie to umożliwia badanie zmian w objętości próbki zachodzących podczas procesów sorpcji [Kudasik i in., 2020]. Urządzenie to składa się z trzech głównych

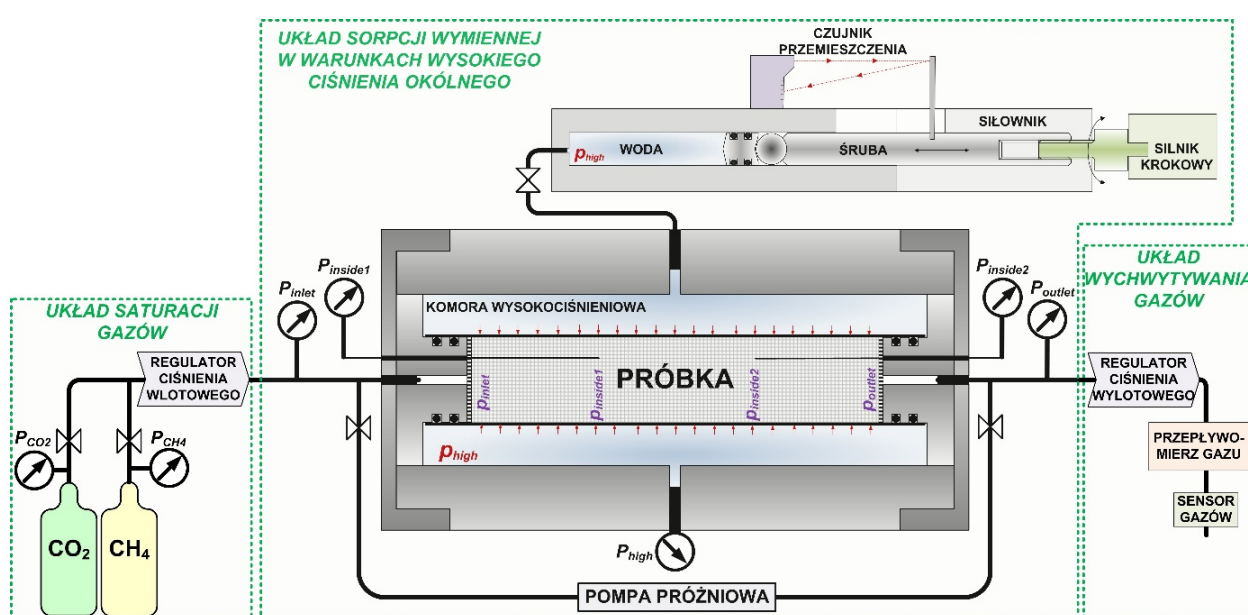
układów (Rys. 10): układu sorpcji wymiennej w warunkach wysokiego ciśnienia okólnego, układu saturacji gazów oraz układu wychwytywania gazów.

W pierwszym układzie realizowany jest pomiar procesów transportu i sorpcji gazu w próbce poddanej jednocześnie obciążeniu okólnemu i stanowi on najważniejszą część całości aparatury. W układzie tym w specjalnym teflonowym płaszczu montowana jest próbka przeznaczona do badań. Układ ten umożliwi pomiar w warunkach ciśnienia okólnego, regulowanego w zakresie 1 do 40 MPa.

Układ saturacji gazów zapewnia zatłaczanie gazu pod stałym ciśnieniem do próbki, poprzez precyzyjny regulator ciśnienia gazu pracujący w zakresie 0-1,6 MPa. Układ ten wyposażony jest w zbiorniki gazów: CO₂, CH₄.

Trzecim układem jest układ wychwytu gazów odpowiadający za regulację ciśnienia na wylocie próbki, jak również bilansowanie i analizę gazu wypływającego z próbki w pomiarach transportu i sorpcji wymiennej CO₂/CH₄. Regulator ciśnienia na wylocie zapewnia kontrolę w zakresie od 0-1,0 MPa.

Wyjątkowość aparatury do sorpcji wymiennej potwierdzona została patentem (P.241074). Aparaturę wykorzystywano również do badań przepuszczalności oraz filtracji próbek różnych skał podczas poddawania ich ciśnieniu ogólnemu w zakresie od 1-30 MPa. [Kudasik i in. 2023a]



Rys. 10. Schemat aparatury do badań transportu, sorpcji i sorpcji wymiennej CO₂/CH₄ w warunkach izobarycznych na sorbencie poddanym obciążeniu okólnemu

4. Podsumowanie

W pracy przedstawiono przegląd metod oraz narzędzi do pomiaru sorpcji za pomocą wybranych i najczęściej stosowanych metod pomiaru czyli metody wolumetrycznej, grawimetrycznej oraz przepływowej. Zaprezentowano również autorską aparaturę, która została zaprojektowana i zbudowana na przestrzeni lat w Instytucie IMG PAN.

Badania sorpcyjne ośrodków porowatych mają znaczenie dla rozwoju przemysłu, innowacji technologicznych oraz ochrony środowiska, stąd konstruowane są wciąż nowe narzędzia badawcze do ich charakterystyki.

W Instytucie Mechaniki Górnotworu PAN rozwijane są metody i narzędzia pomiarowe do badań zjawisk zachodzących w ośrodkach porowatych. W szczególności ukierunkowane są one na możliwość wychwytywania i składowania gazów cieplarnianych. Aktualnie prowadzone są prace rozwojowe nad budową geo-reaktora do trwałego składowania CO₂ w skałach wulkanicznych, poprzez mineralną karbonatyzację. Innym innowacyjnym rozwiązaniem opracowywanym w Instytucie jest stymulowany termicznie przepływowy reaktor do wychwytu GHG, oparty na polimerowych sorbentach o bardzo wysokiej pojemności sorpcyjnej. Rozwiązania te wkrótce wzbogacą zaplecze laboratoryjne autorskiej aparatury w Instytucie Mechaniki Górnotworu PAN.

Literatura

- [1] Kudasik M.: *Przegląd laboratoryjnych metod i narzędzi pomiarowych układu węgiel-metan*. Prace Instytutu Mechaniki Górniczej PAN Tom 17, nr 1-2, czerwiec 2015, s. 87-93.
- [2] Pillalamarry M., Harpalani S., Liu S.: *Gas Diffusion behavior of coal and its impact on production from coalbed methane reservoirs*. International Journal of Coal Geology, Vol. 86, 2011, Pages 342-348.
- [3] Kudasik M.: *Sorpcjomat krokowy – nowatorska aparatura do pomiarów sorpcyjnych w warunkach stałego ciśnienia gazu*. Prace Instytutu Mechaniki Górniczej PAN, Tom 14, nr 1-4, 2012, s. 33-43.
- [4] Ryszka M., Sporysz G.: *Weryfikacja bezpośredniej metody oznaczania metanonośności pokładów węgla stosowanej w polskim górnictwie węgla kamiennego. Część I – przegląd metod oznaczania metanonośności węgla*. Bezpieczeństwo Pracy i Ochrona Środowiska w Górnictwie, Wyższy Urząd Górniczy, nr 8, 2008, 3-8.
- [5] Kudasik M., Skoczylas N., Topolnicki J., Wierzbiński M.: *Wyznaczanie efektywnego współczynnika dyfuzji za pomocą nowatorskiego układu do pomiarów akumulacji i uwalniania gazów z próbek węglowych*. Prace Instytutu Mechaniki Górniczej PAN, Tom 13, nr 1-4, 2011, s. 37-44.
- [6] Skoczylas N.: *Determining the gas permeability coefficient of a porous medium by means of the bubble-counting flow meter*. Measurement Science and Technology, Vol. 26, 2015, 085004.
- [7] Kudasik M., Topolnicki J.: *Masowy przepływomierz kapilarny do badań kinetyki uwalniania zasorbowanego gazu*. Prace Instytutu Mechaniki Górniczej PAN, Tom 12, nr 1-4, 2010, s. 27-33.
- [8] Pajdak A., Skoczylas N.: *Porównanie powierzchni właściwej i rozmiaru porów węgla metodami sorpcyjnymi w różnych temperaturach*. Prace IMG PAN, 16, 3-4, 2014, 85-92.
- [9] Pajdak A.: *Modele teoretyczne obszaru powierzchni i rozkładu porów jako narzędzie analizy danych równowagowych niskociśnieniowej adsorpcji CO₂ na adsorbentach węglowych*. Prace IMG PAN, 16, 3-4, 2015, 99-105.
- [10] Pajdak A.: *Parameters of N₂ and CO₂ adsorption onto coal at various temperatures*. In Proceedings of the 18th International Multidisciplinary Scientific Geoconference SGEM, Albena, Bulgaria, July 2018, pp. 633-640.
- [11] Walawska B., Pajdak A.: *Wpływ czynnika czasu na zmiany tekstury porowatej modyfikowanych sorbentów wapniowych*. Przemysł Chemiczny, 95/6, 2016, 1181-1185.
- [12] Pajdak A., Kudasik M.: *Wybrane właściwości strukturalne dolomitu z kopalni rud miedzi*. Prace IMG PAN tom 18, nr 3, 2016, 3-9.
- [13] Pajdak A., Godyń K., Kudasik M., Murzyn T.: *The use of selected research methods to describe the pore space of dolomite from copper ore mine*. Poland, Environmental Earth Sciences 2017, 76, 389.
- [14] Pajdak A., Kudasik M.: *Structural and textural characteristic of selected copper-bearing rocks as one of the elements aiding in the assessment of gasogeodynamic hazard*. Studia Geotechnica et Mechanica vol. 39, no. 2, 2017, 51-59.
- [15] Kudasik M., Pajdak A., Skoczylas N.: *The validation process of the method of balancing gas contained in the pore space of rocks via rock comminution*. Archives of mining sciences 63, 2018, 4, 989-1005.
- [16] Kozieł K., Pajdak A.: *Ocena parametrów strukturalnych dolomitów z kopalni rud miedzi przy wykorzystaniu metod densymetrycznych i porozymetrycznych*. Prace IMG PAN tom 20, nr 4, 2018, 45-55.
- [17] Pajdak A., Kudasik M., Skoczylas N., Wierzbiński M., Teixeira Palla Braga L.: *Studies on the competitive sorption of CO₂ and CH₄ on hard coal*. International Journal of Greenhouse Gas Control 90, 2019, 102789.
- [18] Pajdak A., Skoczylas N., Dębski A., Grzegorek J., Maziarz W., Kudasik M.: *CO₂ and CH₄ sorption on carbon nanomaterials and coals – Comparative characteristics*. Journal of Natural Gas Science and Engineering 72 (2019) 103003.
- [19] Skoczylas N., Kudasik M., Pajdak A., Teixeira Palla Braga Leticia, *Study of CO₂/CH₄ exchange sorption in coal under confining pressure conditions*. International Journal of Greenhouse Gas Control 124 (2023) 103845.
- [20] Pajdak A., Szymanek A., Lutyński M., Sakiewicz P., Skoczylas N.: *Sorption of CO₂ and CH₄ on raw and calcined halloysite – structural and pore characterization study*. Materials 2020, 13(4), 917.
- [21] Kudasik M., Anioł Ł., Gajda A., Pajdak A.: *Influence of confining pressure on permeability and structural properties of selected sedimentary, igneous, and metamorphic rocks*. Bulletin of Engineering Geology and the Environment (2023a) 82, 455.
- [22] Kudasik M., Skoczylas N., Pajdak A.: *The repeatability of sorption processes occurring in the coal-methane system during multiple measurement series*. Energies 2017b, 10, 5, 661.
- [23] Pajdak A., Skoczylas N.: *Właściwości sorpcyjne wybranych silikonów względem CO₂*. Prace IMG PAN tom 19, nr 4, 2017, 45-55.
- [24] Wierzbiński M., Pajdak A., Baran P., Zarębska K.: *Isosteric heat of sorption of methane on selected hard coals*. Przemysł Chemiczny 2019, 98/4, 625-629.
- [25] Pajdak A., Skoczylas N.: *Porównanie kinetyki sorpcji wodoru w stopie metalicznym LaNi₅ i wielościennych nanorurkach węglowych*. Przemysł Chemiczny 97/6, 2018, 959-962.

- [26] Skoczylas N., Pajdak A., Kudasik M., Braga L. *CH₄ and CO₂ sorption and diffusion carried out in various temperatures on hard coal samples of various degrees of coalification*. Journal of Natural Gas Science and Engineering 2020, 81, 103449.
- [27] Przemysław J. Jodłowski, Grzegorz Kurowski, Norbert Skoczylas, Anna Pajdak, Mateusz Kudasik, Roman J. Jędrzejczyk, Łukasz Kuterasiński, Piotr Jeleń, Maciej Sitarz, Ang Li, Michał Mazur: *Silver and copper modified zeolite imidazole frameworks as sustainable methane storage systems*. Journal of Cleaner Production 352 (2022), 131638.
- [28] Topolnicki J., Kudasik M., Skoczylas N., Sobczyk J.: *Low cost capillary flow meter*. Sensors and Actuators A: Physical, Vol. 152, Issue 2, 18 June 2009, Pages 146-150.
- [29] Patent: P.240486: *Urządzenie do pomiarów sorpcyjnych w warunkach izobarycznych*. Kudasik M., Topolnicki J., Data zgłoszenia: 25.02.2013.
- [30] Patent: P.224062, *Sposób rejestracji przebiegu emisji gazu desorbującego i analizator emisji gazu desorbującego*. Skoczylas Norbert, Data zgłoszenia: 25.04.2012.
- [31] Patent: P.402904: *Wolumetryczne urządzenie do pomiarów sorpcyjnych gazów w warunkach izobarycznych*. Murzyn T., Topolnicki J., Kudasik M., Data zgłoszenia: 19.09.2017.
- [32] Patent: P.241074: *Urządzenie do badań procesów sorpcyjnych w warunkach izobarycznych na sorbencie poddanym obciążeniu quasi-hydrostatycznemu oraz do pomiaru wpływu tych procesów na zmiany objętości sorbentu*. Kudasik M., Skoczylas N., Pajdak A., Data zgłoszenia: 29.04.2020.
- [33] Patent: P.215527: *Przepływomierz kapilarny zwłaszcza do małych wydatków gazu*. Topolnicki J., Kudasik M., Skoczylas N. Sobczyk J., Data zgłoszenia: 05.03.2009.
- [34] Patent: P.214336: *Sposób i układ do kalibracji masowych przepływomierzy manometrycznych gazów zwłaszcza w przedziale niskich wydatków*. Topolnicki J., Kudasik M., Skoczylas N. Sobczyk J., Data zgłoszenia: 05.03.2009.
- [35] Kudasik M., 2016: *The manometric sorptomat – an innovative volumetric instrument for sorption measurements performed under isobaric conditions*. Measurement Science and Technology 27 (3).
- [36] Kudasik M., Pajdak A., Skoczylas N., Braga L.T.P. *Wpływ wilgoci na pojemność sorpcyjną węgla kamiennego względem CH₄ i CO₂*. Prace Instytutu Mechaniki Górotworu PAN, 21, 1-4 (2019) 83-87.
- [37] Pajdak A.: *Studies on the influence of moisture on the sorption and structural properties of hard coals*. International Journal of Greenhouse Gas Control 103 (2020).
- [38] Kudasik M., Anioł Ł., Skoczylas N.: *The high-pressure sorptomat – a novel apparatus for volumetric sorption studies under isobaric high gas pressure conditions*, Metrology and Measurement Systems vol. 29 (2022), no. 4.
- [39] Kudasik M.: *Results of comparative sorption studies of the coal-methane system carried out by means of an original volumetric device and a reference gravimetric instrument*. Adsorption – Journal of the International Adsorption Society, Vol. 23 (4), 2017, 613-626.
- [40] Skoczylas N., Pajdak A., Kozieł K. Braga L.T.P.: *Methane Emission during Gas and Rock Outburst on the Basis of the Unipore Model*. Energies DOI: <https://doi.org/10.3390/en12101999>
- [41] Kozieł K., Gajda A., Skiba M., Skoczylas N., Pajdak A.: *Influence of Grain Size and Gas Pressure on Diffusion Kinetics and CH₄ Sorption Isotherm on Coal* Archiwum górnictwa ISSN 0860-7001, 2024. DOI: <https://doi.org/10.24425/ams.2024.149824>
- [42] Kudasik M., Skoczylas N., Pajdak A.: *Innovative Apparatus for Testing Filtration, Sorption and CO₂/CH₄ Exchange Sorption Processes Under Isobaric Conditions on Sorbent Subjected to Confining Pressure in Terms of Laboratory Tests of CO₂-ECBM Technology*. Sensors (Basel) 2020 Oct 15, 20 (20), 5823. DOI: <https://doi.org/10.3390/s20205823>.

Review of measurement methods and tools for testing the sorption properties of porous media

Abstract

The article presents an overview of methods and measurement tools for determining the sorption properties of porous media. It focuses on the description of test methods and presents an overview of the apparatus available at the Strata Research Mechanics Institute of the Polish Academy of Sciences, which has been used so far in research over the years. Sorption measurement methods are divided into volumetric, gravimetric and flow. The Micromeritics Laboratory continues to develop new methods and tools for selective sorption research in the context of greenhouse gas capture.

Keywords: Gas sorption, CO₂, CH₄, volumetric method, gravimetric method, flow method