



Zeszyty Naukowe

Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią
Polskiej Akademii Nauk

rok 2017, nr 97, s. 71–82

Agnieszka ORZECZOWSKA-ZIĘBA*, Paweł BARAN*, Katarzyna ZARĘBSKA**,
Janusz CYGANKIEWICZ***

Sorpcja pary wodnej na próbkach wytypowanych węgli kamiennych w aspekcie określenia potencjału magazynowego złoża

Streszczenie: Możliwość zastosowania nietradycyjnej metody utylizacji odpadowych gazów cieplarnianych, przez wtłaczanie CO₂ (sekwestracja) w porowate złoża geologiczne traktowane jako niekonwencjonalne zbiorniki gazu, wymaga spełnienia podstawowych kryteriów takich jak np. wpływ na środowisko oraz długoletnie składowanie. Istotną kwestią jest fizyczne zachowanie się złoża podczas fazy nasycania jego struktury porowatej dwutlenkiem węgla. Należy tutaj przede wszystkim wymienić: zdolność transportu CO₂ wzdłuż struktury porowatej oraz zdolność adsorpcyjną.

W artykule przedstawiono wyniki badań sorpcji pary wodnej na próbkach węgla pochodzących z wytypowanych KWK o zróżnicowanej zawartości pierwiastka C. Uzyskane wyniki przedstawiono w postaci izoterm sorpcji i desorpcji w temperaturze 303 K, oraz opisano równaniem izoterm adsorpcji BET. Na podstawie danych sorpcji obliczono powierzchnię właściwą, zgodnie z teorią BET. Ilość zasorbowanych cząsteczek pary wodnej dla badanych próbek węgla była zależna od stopnia metamorfizmu. Otrzymane izotermy można zaliczyć do typu II według klasyfikacji BET. Do badań sorpcyjnych zastosowano aparaturę typu objętościowego – adsorpcyjną mikrobiuretkę cieczową.

Sorpcja pary wodnej w zastosowaniu dla węgla pozwala na ilościowe określenie pierwotnych centrów adsorpcji jako miary oddziaływań adsorbowanych cząsteczek z powierzchnią adsorbentu.

Na podstawie równań adsorpcji BET z izoterm sorpcji pary wodnej określono ilości aktywne centrów adsorpcji, które potencjalnie mogą brać udział w adsorpcji CO₂ w pokładach węgla podczas wtłaczania tego gazu.

Pojemność sorpcyjna węgla pozostaje w korelacji ze stopniem metamorfizmu jak również ma ogromny wpływ na możliwość magazynową złoża.

Słowa kluczowe: węgiel kamienny, sorpcja, para wodna

* Dr inż., ** Dr hab., prof. nadzw., AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Energetyki i Paliw, Kraków;
e-mail: azieba@agh.edu.pl

*** Dr inż., Główny Instytut Górnictwa, Zakład Aerologii Górniczej, Katowice.

Water vapor sorption on selected hard coal samples in the aspect of the deposit storage potential

Abstract: The possibility of the application of nontraditional method of greenhouse gas utilization by the injection of CO₂ (sequestration) into porous geological deposits, treated as unconventional gas collectors, requires the fulfillment of basic criteria such as the impact on the environment and long term storage. The important issue is the physical behavior of the deposit during the porous structure saturation phase by carbon dioxide. What should be mentioned first and foremost is: the availability of CO₂ transport along the porous structure and adsorption capacity. The work presents the results of water vapor sorption on coal samples from selected Hard Coal Mines of a differentiated carbon content. The received results were presented in the form of sorption and desorption isotherms performed in a temperature of 303 K. It was additionally described with a BET adsorption isotherm. Based on sorption data, a specific surface area was calculated, in accordance with BET theory. The amount of the adsorbed water vapor molecules for the analyzed coal samples was dependent on the degree of metamorphism. The obtained isotherms can be described as type II according to the BET classification. Volumetric type apparatus -adsorption- microburette liquid was used for the sorption experiments. Water vapor sorption in relation to coals allows for the quantitative determination of primary adsorption centers as a measure of adsorbed molecule interconnections with the adsorbent surface. Based on the BET adsorption equation, out of water vapor isotherms, the amount of adsorption active centers, which potentially may take part in CO₂ adsorption in coal seams during injection of this gas, was determined. The sorption capacity of coals is determined by the degree of metamorphism, which also has very large impact on the sorption capacity of the deposit.

Keywords: coal, sorption, water vapor

Wprowadzenie

Obserwowane zmiany klimatyczne na Ziemi przypisywane są głównie działalności człowieka. Główną przyczyną wzrostu emisji antropogenicznych jest gwałtowny wzrost zużycia paliw kopalnianych: węgla, ropy i gazu. Obecny stan wiedzy pozwala przypuszczać iż optymalizacja procesów spalania paliw kopalnych wykorzystywanych do produkcji energii oraz zastosowanie odnawialnych źródeł energii nie są w stanie temu przeciwdziałać. Dodatkowo obserwuje się wzrost liczebności ludności na świecie, podobnie jak konsumpcji na jednego człowieka (Dubiński i in. 2010).

Polityka ochrony klimatu jest zadaniem priorytetowym w programach Unii Europejskiej. Postawione przez UE ambitne cele minimalizacji emisji CO₂ nabierają w przypadku Polski szczególnego znaczenia, gdyż w naszym kraju węgiel jest podstawowym surowcem energetycznym. Konieczność sprostania wymaganiom unijnym wymusza na nas podjęcie konkretnych działań i to nie tylko w zakresie poprawy efektywności energetycznej czy też wzrostu stosowania odnawialnych źródeł energii. Uważa się, że w rozwoju metod ograniczających ilość emitowanego CO₂ znaczącą rolę będzie odgrywała technologia związana z jego wychwytywaniem i składowaniem w odpowiednich formach geologicznych (CCS – *CO₂ Capture and Storage*) (Krzemień i in. 2015). Konieczne jest długoczasowe magazynowanie wyemitowanego CO₂ określone terminem sekwestracji (Holloway 2001; Bachu 2002; Parczewski 2008).

Wśród znanych możliwości zmniejszenia zawartości ditlenku węgla w atmosferze ziemskiej sekwestracja CO₂ w utworach węglonośnych wydaje się dobrym rozwiązaniem, ponieważ pojemność magazynowa węgla kopalnego względem tego gazu jest wysoka (Haljasmaa i in. 2011).

Stąd powszechnie przyjęta hipoteza, że pokłady węgla można traktować jako niekonwencjonalne zbiorniki gazu (Karacan i in. 2000; Harpalani i in. 2006, Zarębska 2012).

Wybór optymalnej struktury do magazynowania CO₂ powinien zapewnić odpowiednią pojemność składowania oraz jego bezpieczeństwo w odniesieniu do środowiska geologicznego. Przed rozpoczęciem zatłaczania ditlenku węgla konieczne jest przygotowanie szczegółowej charakterystyki geologicznej złoża, a w trakcie zatłaczania oraz po zakończeniu istotny jest monitoring składowania.

Do oceny wyjątkowo złożonej struktury fizykochemicznej węgla kopalnianych wykorzystuje się różne metody, wśród których pomiary sorpcyjne stanowią ważne źródło danych (Kross i in. 2002; Karacan i in. 2003; Goodman i in. 2006). Istotne są badania chłonności złoża w powiązaniu ze zmianami strukturalnymi węgla zachodzącymi w procesie uwęglenia. Powszechnie akceptowany jest pogląd, iż chłonność sorpcyjną węgla warunkuje stopień metamorfizmu oraz skład petrograficzny (Zarębska i Dudzińska 2008).

Celem niniejszego artykułu było wyznaczenie izoterm sorpcji pary wodnej na pięciu próbkach węgla pochodzących z KWK różniących się stopniem metamorfizmu. Uzyskane izotermie sorpcji umożliwiły określenie pojemności sorpcyjnej w układzie węgiel kamienny – para wodna.

Wiedza, którą dostarczają badania sorpcyjne odgrywa szczególną rolę w temacie gromadzenia się i zachowania gazów kopalnianych w pokładach węgla.

1. Materiał badawczy

Obiektem badań było pięć próbek węgla kamiennego pochodzących z wytypowanych polskich kopalni. Wybrane do badań węgle można zaliczyć do nisko-, średnio-, i wysoko-uwęglonych.

Jako sorbat zastosowano parę wody. Woda użyta jako sorbat w procesie sorpcji na węglu kamiennym jest czuła na chemiczny charakter węgla kamiennego, ponieważ zachodzi tylko i wyłącznie sorpcja polarna (Kreiner i Żyła 2006; Jodłowski i Wójcik 2013). Pary wody są jednym z częściej wykorzystywanych sorbatów do badania hydrofilności węgla kamiennego w zależności od stopnia zmetamorfizowania oraz rozdrobnienia próbki. Sorpcja wody dobrze rozróżnia węgle kamienne (Orzechowska-Zięba 2009; Jodłowski i in. 2016).

2. Metodyka badawcza

Próbki węgla kamiennego zostały pobrane zgodnie z PN-90/G-04502:2014-11 „Węgiel kamienny i brunatny – Pobieranie i przygotowanie próbek do badań laboratoryjnych – Metody podstawowe”.

Badania charakteryzujące węgle wykonano w Głównym Instytucie Górnictwa (GIG) w Katowicach z zastosowaniem wymagań i procedur określonych w polskich normach w klasyfikacji węgla kamiennego.

Zbadano zawartość podstawowych pierwiastków wchodzących w skład materii węglowych. Zawartość tlenu obliczono jako resztę do 100%, po uwzględnieniu pozostałych głównych pierwiastków. Ponadto oznaczono wilgoć (PN-80/G-04511:1980) oraz popiół (PN-80/G-04512:1998).

W ramach dodatkowej charakterystyki materiału badawczego wykonano analizę petrograficzną oraz oznaczono gęstość rzeczywistą.

Badania mikroskopowe prowadzono wykorzystując mikroskop polaryzacyjny typu POL-MI oraz mikroskop firmy OLYMPUS. Gęstość rzeczywistą wyznaczono przy użyciu aparatu firmy Micrometrics – Accu Pyc 1330, jest to automatyczny aparat do wyznaczania gęstości rzeczywistej. Jako płyn piknometryczny wykorzystuje się hel, którego zastosowanie z teoretycznego punktu widzenia budzi jak najmniej zastrzeżeń. Hel, jako medium nieadsorbujące, niereagujące z badaną substancją ma największą zdolność penetracji struktury porowatej węgla kamiennych (Rao 1991).

Próbki węgla kamiennego jak wspomniano pobrano zgodnie z PN-90/G-04502:2014-11. Sposób pobierania i przygotowania próbek do analizy przedstawiono ideo w pracy Zarębskiej (Zarębska 2012). Następnie w warunkach laboratoryjnych rozdrobniono, w celu uśrednienia ich właściwości fizykochemicznych. Eksperyment (badania sorpcyjne), prowadzono dla wyselekcjonowanej klasy ziarnowej ϕ 0,5–1,25 mm.

Izotermi sorpcji dla wytypowanych węgla wyznaczono przy użyciu aparatury typu objętościowego – adsorpcyjnych mikrobiuretek cieczowych (Lasoń i Żyła 1963) w temperaturze 303 K. Aparatura pozwala na wyznaczenie izoterm sorpcji/desorpcji par substancji polarnych, jak i apolarnych w zakresie ciśnień od próżni bezwzględnej do ciśnienia pary nasyconej. Budowę aparatury oraz zasadę wykonywania pomiarów opisano w pracy Klinika (Klinik 2000).

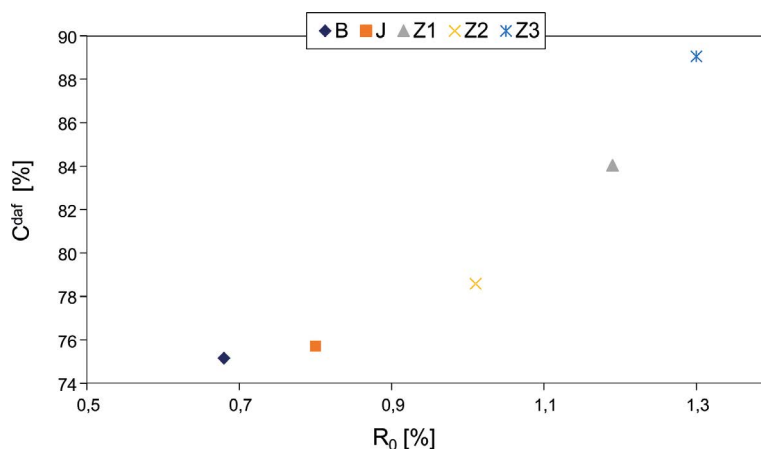
Przed wykonaniem pomiarów sorpcyjnych należy odpowiednio przygotować próbki. Dla tego konieczne jest oczyszczenie powierzchni próbki z uprzednio zasorbowanych gazów i par oraz dodatkowo usunięcie z obszaru porowatego zasorbowanych cząsteczek. W tym celu materiał poddany badaniom sorpcyjnym odgazowano do próżni statycznej 10^{-3} Pa. Dodatkowo, aby uzyskać lepszy efekt oczyszczenia powierzchni oraz struktury porowatej materiału badawczego, stosowano kilkukrotne płukanie helem pod ciśnieniem. Atomy helu w rzeczywistości same nie adsorbują się na powierzchni adsorbentu, dostarczają niezbędnej energii kinetycznej cząsteczkom zasorbowanych par i gazów, przez to wybijają je z powierzchni sorbentu (Saha i in. 2007). Po każdym płukaniu helem próbki ponownie odgazowywano. Tak przygotowane próbki poddano eksperymentowi. W trakcie pomiarów dobrano optymalny czas oczekiwania na stan równowagi (24 h), po upływie którego nie stwierdzono zmiany w ciśnieniu równowagowym. Izotermi sorpcji/desorpcji par wody wyznaczono w pełnym zakresie ciśnień względnych.

3. Wyniki badań, analiza i interpretacja

W celu scharakteryzowania węgla kopalnych przytoczono wybrane wyniki analizy elementarnej i technicznej (tab. 1). Dodatkowo w tabeli 1 zaproponowano oznaczenia próbek, które będą stosowane w pracy, zamiast pełnych nazw kopalń, ze względu na przejrzystość i czytelność pracy.

Spośród wybranych węgla najmniejszą zawartość pierwiastkowego węgla w stanie suchym i bezpopiołowym wykazywały węgle z kopalń: Bogdanka (*B*), Jankowice (*J*) oraz Zofiówka (*Z2*). Zawartość węgla pierwiastkowego wahała się od 75,16–89,06%. Różnice można było także zauważyć w zawartości popiołu (3,17–8,92%), wilgoci (0,68–4,36%), jak również w zawartości części lotnych 19,72–36,25%.

Ważnym parametrem charakteryzującym węgiel jest jego refleksyjność oraz skład maceralny. Wyniki analizy petrograficznej (rys. 1, tab. 2) wskazują, iż do badań wybrano węgle o wartości współczynnika odbicia światła w zakresie 0,68–1,3%. Najwyższą wartość indeksu R_0 zanotowano dla próbki węgla Z3, a najmniejszą dla próbki B. Badane próbki różniły się znacznie zawartością wityritu (tab. 2), będącą w zakresie 54–91%. Najwyższą wartość badanego parametru wykazywała próbka Z2, a najmniejszą Z3. Ilość macerałów z grupy liptynit i inertynitu mieściła się w granicach odpowiednio: 0–5% oraz 8–45%. Można podkreślić, iż próbka Z1 nie zawierała egzynitu, a w próbce Z2 dominowały macerały grupy wityritu.



Rys. 1. Zależność zawartości pierwiastka C^{daf} od R_0 badanych próbek węgla

Fig. 1. The relationship element content C^{daf} of R_0 of the tested coal samples

Porównując wartości parametru d_{He} (tab. 2) węgiel Z2 charakteryzował się najmniejszą wartością, a węgiel Z1 największą.

Przebieg izoterm sorpcji przedstawiono jako zależność ilości zasorbowanej pary wody (a , mg/g) od ciśnienia względnego (p/p_0). Złożoność natury fizykochemicznej węgla kamiennego powoduje, że interpretacja jego właściwości sorpcyjnych względem substancji małącząsteczkowych w większości prac ma charakter jakościowy. Krzywe sorpcji/desorpcji dla badanych układów zaprezentowano na rysunkach 2a–2e.

Dla każdej próbki węgla izoterma sorpcji przebiegała według typu II, zgodnie z klasyfikacją IUPAC, który jest charakterystyczny dla sorbentów zawierających mikro- i mezopory (rys. 2a–2f). Kształt izoterm wskazuje na początkową adsorpcję monowarstwową, po której następuje zapełnianie o charakterze wielowarstwowym. Tworzenie monowarstwy sorpcyjnej pokazuje przebieg izoterm sorpcji w początkowym zakresie ciśnień względnych. W zależności od ilości ugrupowań tlenowych nachylenie izoterm jest bardziej bądź mniej strome. Dla próbek węgla B i J zapełnienie monowarstwy odbywa się przy ciśnieniu względnym do 0,12, a dla próbki Z3 już kończy się przy 0,07. Świadczy to o wyższym stopniu zmetamorfizowania węgla Z3, a co za tym idzie, występowaniu mniejszej ilości tlenowych grup funkcyjnych, co w przypadku węgla wysokouwęglonego obniża chłonność sorpcyjną pary wodnej.

Po utworzeniu się monowarstwy adsorpcyjnej następuje zapełnianie kolejnych warstw. Na rysunku 2b (węgiel J) odpowiada temu przechodzenie izoterm w linię prostą. Stopień za-

TABELA 1. Technologiczna i chemiczna (elementarna) analiza próbek węgla

TABLE 1. Technological and chemical analysis of coal samples

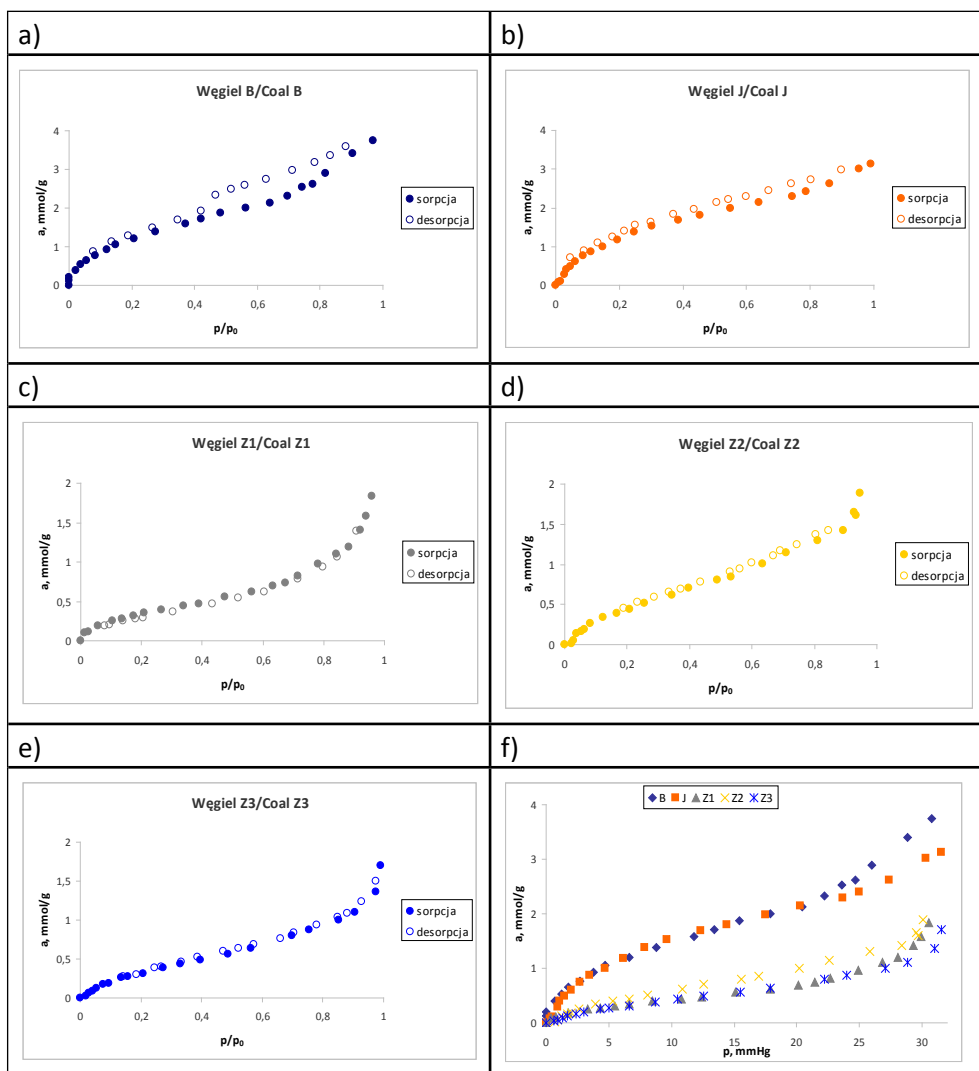
		Kopalnia/pokład				
		Bogdanka p. 391	Jankowice p. 505	Zofiówka p. 410	Zofiówka p. 404/2	Zofiówka- -Borynia p. 502
		Próbka węgla				
		<i>B</i>	<i>J</i>	<i>Z1</i>	<i>Z2</i>	<i>Z3</i>
Analiza elementarna	C^{daf}	75,16	75,71	84,04	78,62	89,06
	S^{daf}	1,67	0,92	0,78	0,35	0,36
	H^{daf}	4,92	4,41	4,65	4,37	4,14
	N^{daf}	1,70	1,27	1,32	1,15	1,38
	O^{daf}	8,09	10,49	4,35	6,17	1,12
	$(O+N)^{daf}$	9,79	11,76	5,67	7,32	2,50
Analiza techniczna	W^a	4,36	2,82	1,42	0,60	0,95
	A^a	4,17	4,45	3,51	8,92	3,17
	V^{daf}	36,25	30,93	24,53	27,93	19,72

W^a – wilgotność, A^a – zawartość popiołu, V^{daf} – zawartość substancji lotnych, C^{daf} – zawartość pierwiastka C, H^{daf} – zawartość pierwiastka H, N^{daf} – zawartość pierwiastka N, S^{daf} – zawartość pierwiastka S, O^{daf} – zawartość pierwiastka O.

TABELA 2. Analiza petrograficzna i gęstość rzeczywista d_{He} próbek węglaTABLE 2. Petrographic analysis and the density d_{He} of the coal samples

Próbka	Gęstość rzeczywista d_{He} [g/cm ³]	Grupa macerałów [%]			Substancja mineralna <i>MM</i> [%]	Refleksyjność <i>RO</i> [%]
		vitrynit	liptynit	inertynit		
<i>B</i>	1,35	84	5	11	0	0,68
<i>J</i>	1,37	74	3	23	2	0,80
<i>Z1</i>	1,38	88	0	12	1	1,19
<i>Z2</i>	1,10	91	1	8	4	1,01
<i>Z3</i>	1,32	54	1	45	2	1,30

pełnienia kolejnych warstw adsorpcyjnych jest w ścisłym związku z ilością grup polarnych, które są centrami sorpcji. Zasorbowane cząsteczki wody stają się centrami sorpcyjnymi dla kolejnych cząsteczek sorbatu. Jak podaje (Kreiner i in. 2007) proces wówczas przyjmuje charakter wyspowy i tworzą się tzw. klastry. Izotermy węgla *B* i *J* wskazują na znacząco większą wtórną powierzchnię sorpcyjną niż węgiel *Z1*, *Z2*, *Z3*. Jako że próbki te są węglem



Rys. 2. Izotermy sorpcji/desorpcji par H_2O

a) na węglu B; b) na węglu J; c) na węglu Z1; d) na węglu Z2; e) na węglu Z3; f) izotermy sorpcji par wody na wybranych próbkach węgla – porównanie chłonności sorpcyjnej na badanych węglu

- – sorpcja; ○ – desorpcja

Fig. 2. Isotherms sorption/desorption vapor H_2O

a) in coal B; b) in coal J; c) in coal Z1; d) in coal Z2; e) in coal Z3; f) the sorption isotherms of water vapor on selected samples of coal – a comparison of sorption capacity

- – sorption; ○ – desorption

o wyższym stopniu zmetamorfizowania, bardziej uwęglonym, nie zawierają w swojej strukturze tylu ugrupowań tlenowych i stąd ich mniejsze zdolności do adsorbowania polarnych cząsteczek wody.

Zauważalny jest fakt, że izotermy węgla $Z1$, $Z2$, $Z3$ w przeciwieństwie do pozostałych próbek węgla (B i J) przy wyższych ciśnieniach względnych odchylają się ku górze. Wskazywać to może na to, że pojawia się zjawisko pęcznienia węgla kamiennego bądź pary sorbatu kondensują się na wewnętrznej powierzchni porów. Zwracając jednak uwagę na wielkość samej sorpcji w przypadku węgla $Z3$, $Z2$, $Z1$, wyraźny wzrost zdolności sorpcyjnej wiązać się może z odkładaniem się cząsteczek sorbatu i tworzeniem klastrów tzw. adsorpcja wielomolekularna.

W każdym przypadku na krzywej sorpcji/desorpcji występuje zamknięta pętla histerezy. Fakt ten wskazuje na występowanie kondensacji kapilarnej. Dla węgla B , J izoterma desorpcji nie pokrywa się z izotermą sorpcji, świadczy to o większym udziale sorpcji wielowarstwowej niż w przypadku węgla $Z1$, $Z2$, $Z3$, gdzie izoterma desorpcji i sorpcji niemalże pokrywa się w całym zakresie ciśnień względnych (Orzechowska-Zięba i in. 2016).

W niniejszej pracy do opisu danych eksperymentalnych adsorpcji-desorpcji wykorzystano powszechnie używany model równania BET. Eksperymentalne izotermy opracowano aproksymując liniową postać równania BET do danych pomiarowych (Ościąg 1983). Model ten zakłada tworzenie się wielocząsteczkowych warstw adsorpcyjnych bez wakansów i w postaci liniowej wyraża się równaniem:

$$\frac{x}{a(1-x)} = \frac{1}{C_{BET}a_m} + \frac{(C_{BET}-1)}{C_{BET}a_m} \quad (1)$$

W równaniu $x = p \cdot p_0^{-1}$ jest względną prężnością pary wodnej, a jest ilością zaadsorbowanej pary lub gazu, a_m jest to tzw. pojemność monowarstwy, a C_{BET} jest stałą równania (stała BET).

Pierwszym etapem w tej metodzie dla wyznaczenia powierzchni właściwej S_{BET} jest obliczenie pojemności monowarstwy (a_m). Wiedząc, że dla izoterm II typu zgodność danych doświadczalnych z równaniem liniowym BET zawiera się w zakresie ciśnień względnych ($p \cdot p_0^{-1}$) od 0,05 do 0,35 i daje odcinek prostoliniowy (rys. 3a) obliczono stałe a_m i C_{BET} dla każdej próbki węgla kamiennego. Następnym krokiem jest obliczenie powierzchni właściwej z zależności:

$$S_{BET} = a_m \cdot M^{-1} \cdot A \cdot \omega \quad (2)$$

gdzie:

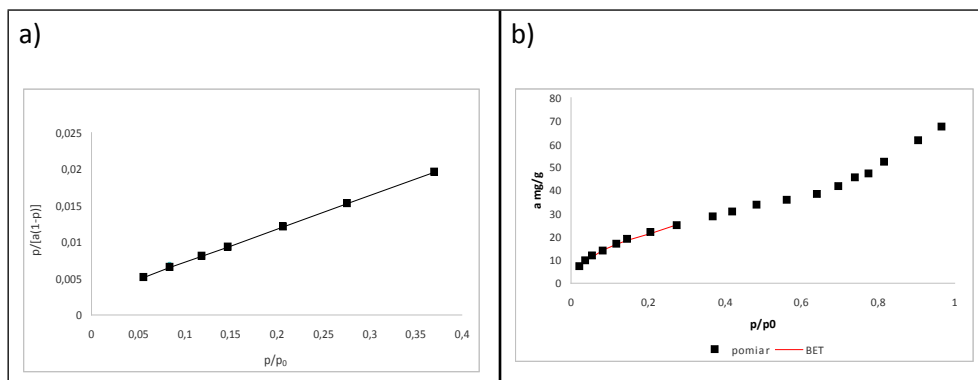
- M – ciężar molowy gazu lub pary [g/mol],
- A – liczba Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$ cząsteczek w jednym molu),
- ω – pole powierzchni zajmowane przez jedną cząsteczkę gazu lub pary (m^2 /cząsteczkę). Obliczenia przeprowadzono przyjmując $10,8 \cdot 10^{-20}$ jako powierzchnię zajmowaną przez jedną molekułę wody.

Powierzchnię właściwą można zdefiniować jako rzeczywistą, biorącą udział w adsorpcji powierzchnię adsorbentu, przypadającą na jednostkę masy. Należy ją traktować jako względną wielkość powierzchni adsorbentu i rozumieć jako powierzchnię adsorbentu z jej nieregularnościami o wymiarach większych lub porównywanymi z wielkościami cząsteczek adsorbentu (Ościąg 1983).

Zgodnie z teorią BET izotermy adsorpcji fizycznej typu II charakteryzują się kształtem zbliżonym do litery *S* i dodatnią wartością stałej C_{BET} , wynoszącą od 3–4 do kilkuset (Ościągła 1983).

Rysunek 3 przedstawia przykładową izotermę sorpcji pary wodnej oraz ich liniową postać, tzw. BET slope dla próbki *B*. W tabeli 3 zamieszczono wartości parametrów dla równania BET oraz obliczone wielkości powierzchni właściwej dla badanych węgli, która wahała się przedziale 22–84 m²/g. Pojemność monowarstwy dla każdego węgla kamiennego różni się. Zgodnie z przewidywaniami chłonność sorpcyjna najmniejsza jest dla węgla Z3, czyli najbardziej uwęglonego, z największą zawartością pierwiastka *C* oraz najmniejszą zawartością tlenowych grup funkcyjnych, odpowiedzialnych za hydrofilowość węgla. W przypadku węgla *J*, aby zapęłnić powierzchnię jednomolekularną warstwą adsorpcyjną, potrzeba czterokrotnie więcej cząsteczek par wody ze względu na czterokrotnie większą obecność grup tlenowych w węglu, będącymi centrami adsorpcyjnymi na powierzchni węgla. Oczywisty jest więc wpływ zawartości ugrupowań tlenowych na parametry sorpcyjne. Zdolność węgla kamiennych do sorbowania liniowo zależy od zawartości tlenowych grup funkcyjnych. Im więcej ugrupowań tlenowych w postaci centrów sorpcyjnych, tym większe możliwości sorpcyjne węgla.

Na podstawie równań adsorpcji BET z izoterm sorpcji pary wodnej określono ilości aktywnych centrów adsorpcji, które potencjalnie mogą brać udział w adsorpcji CO₂ w pokładach węgla podczas włączania tego gazu (Milewska-Duda i in. 2000).



Rys. 3. Izoterma sorpcji pary wodnej przykładowo dla węgla B
a) – liniowa forma izotermy BET, b) – izoterma sorpcji

Fig. 3. Sorption isotherm of water vapor, for example coal B
a) – linear form of BET isotherm, b) – sorption isotherm

Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzone badania wykazały, że węgiel kamienny o najwyższym stopniu zmetamorfizowania wykazał się najmniejszą chłonnością sorpcyjną, co jest potwierdzeniem doniesień literaturowych (Karacan i Mitchel 2003). Jako że ugrupowania tlenowe, które pozostają w korelacji z uwęgleniem, odpowiadają za ilość centrów sorpcyjnych, ich obecność

TABELA 3. Parametry równania BET w przedziale $0 < p/p_0 < 0,35$ oraz powierzchnia właściwa badanych węgliTABLE 3. BET equation parameters in the range of $0 < p/p_0 < 0.35$ and the surface area of the tested coal

Próbka węgla	BET		
	a_m [mg/g]	C_{BET}	$S_{(H_2O)}$ [m ² /g]
<i>B</i>	20,70	18,48	74,81
<i>J</i>	23,40	11,55	84,60
<i>Z1</i>	6,48	16,32	23,42
<i>Z2</i>	9,18	9,01	33,20
<i>Z3</i>	6,30	9,72	22,80

jest najważniejszym czynnikiem warunkującym pojemność sorpcyjną węgla. Reaktywne ugrupowania nadają charakter chemiczny powierzchni, która jest bardziej hydrofilowa im więcej tlenowych ugrupowań na powierzchni tego sorbentu.

Zatem węgiel *Z3*, który był węglem najbardziej uwęglonym i posiadał w swej strukturze najmniejszą ilość reaktywnych grup tlenowych, zasorbował najmniejszą ilość cząsteczek wody. Spośród badanych próbek węgle *B* i *J* wykazały się największą zdolnością do pochłaniania par wody, co ściśle powiązane jest z ilością ugrupowań tlenowych na ich powierzchni.

Należy więc podkreślić, że w rozważaniach dotyczących podziemnego magazynowania CO₂ pojemność magazynowa względem tego gazu nie może być najważniejszym parametrem w ocenie przydatności takiego złoża. Konieczne jest określenie chłonności sorpcyjnej pary wodnej na tym węglu, a jeszcze lepiej, określenie chłonności CO₂ na węglu wstępnie nasyconym H₂O. Z punktu widzenia sekwestracji CO₂ wydaje się być to bardzo istotne, gdyż obecność wilgoci w węglu powoduje niekiedy znaczne obniżenie chłonności sorpcyjnej węgla względem gazów kopalnianych (metanu i ditlenku węgla) (Joubert i in. 1973; Clarkson i Bustin 2000; Crosdale i in. 2008). Stąd też badania ilościowe określające sorpcję pary wodnej na węglu pozwalają ocenić próbkę zarówno pod kątem natury chemicznej, jak i pod kątem potencjalnego centrum magazynowania.

Praca wykonana w ramach badań dla podtrzymania potencjału badawczego AGH (um. nr 11.11.210.244).

Literatura

- Bachu, S., 2002. Sequestration of CO₂ in geological media In response to climate change: Road map for siteselection Rusing the transform of the geological space into the CO₂ phase space. *Energy Conversion and Management* 43, s. 87–102.
- Charriere, D. i Behra P. 2010. Water sorption on coals. *Journal Colloid Interface Science* 344 (2), s. 460–467.
- Clarkson C.R. i Bustin R.M. 2000. Binary gas adsorption/desorption isotherms: effect of moisture and coal composition upon carbon dioxide selectivity over methane. *International Journal of Coal Geology* 42(4), s. 241–271.

- Crosdale i in. 2008 – Crosdale Peter, J., Moore Tim, A. i Mares Tennille, E., 2008. Influence of moisture content and temperature on methane adsorption isotherm analysis for coals from a low-rank, biogenically-sourced gas reservoir. *International Journal of Coal Geology* 76, t. 1–2, 2, s. 166–174.
- Dubiński i in. 2010 – Dubiński, J., Wachowicz, J. i Koteras A. 2010. Podziemne składowanie dwutlenku węgla – możliwości wykorzystania technologii CCS w polskich uwarunkowaniach. *Górnictwo i Geologia* t. 5, z. 1, s. 5–19.
- Goodman i in. 2006 – Goodman, A.L., Favors, R.N. i Larsen, J.W. 2006. Argonne coal structure rearrangement caused by sorption of CO₂. *Energy and Fuels* 20, s. 2537–2543.
- Haljasmaa i in. 2011 – Haljasmaa, I.V., McLendon, T.R. et al. 2011. North Dakota lignite and Pittsburgh bituminous coal: a comparative analysis in application to CO₂ sequestration. *Int. J. of Oil Gas and Coal Technology* 4 (3), s. 264–281.
- Harpalani i in. 2006 – Harpalani, S., Prusty, B.K., i Dutta, P. 2006. Methan/CO₂ Sorption Modeling for Coalbed Methane production and CO₂ sequestration. *Energy and Fuels* 20, s. 1591–1599.
- Holloway, S. 2001. Storage of fossil fuel-derived carbon dioxide beneath the surface of the Earth. *Annual Reviews in Energy and the Environment* 26, s. 145–166.
- Jodłowski, G.S. i Wojcik, M. 2013. Comparative analysis of sorption of small molecule hydrocarbons and polar substances in polish hard coals. *Adsorption* 19 (2–4), s. 813–819.
- Jodłowski i in. 2016 – Jodłowski, G.S., Wójcik, M. i Orzechowska-Zięba, A. 2016. Identification of hard coal surface structure using polar and apolar small molecule substances. *Adsorption* 22, s. 847–854.
- Joubert i in. 1973 – Joubert James, I., Clifford T. Grein, i Bienstock, D. 1973. Sorption of methane in moist coal. *Fuel* 52(3), s. 181–185.
- Karacan Özgen, C. i Okandan, E. 2000. Assessment of energetic heterogeneity of coals for gas adsorption and its effect on mixture predictions for coalbed methane studies. *Fuels* 79, s. 19–63.
- Karacan Özgen, C. i Mitchel, G.D. 2003. Behavior and effect of different coal microlithotypes during gas transport for CO₂ sequestration into coal seams. *INT. Journal of Coal Geology* 53, s. 201–217.
- Klinik, J. 2000. *Tekstura porowatych ciał stałych*. Wyd. 1, Kraków: Ośrodek Edukacji Niestacjonarnej AGH.
- Kreiner, K. i Żyła, M. 2006. Binarny charakter powierzchni węgla kamiennego. *Górnictwo i Geoinżynieria, AGH*, 30(2), s. 19–34.
- Kreiner i in. 2007 – Kreiner, K., Żyła, M. i Baran, P. 2007. Zmiany właściwości węgla kamiennych w procesie wygrzewania w atmosferze powietrza i azotu. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* t. 23, z. spec. 3, s. 167–174.
- Krooss i in. 2002 – Krooss, B.M., van Bergen, F., Gensterblum, Y., Siemons, N., Pagimer, H.J.M., David, P. 2002. High-pressure methane and dioxide adsorption on dry and moisture-equilibrated Pennsylvania coals, INT. *Journal of Coal Geology* 51, s. 69–92.
- Kulkarni, B.D. 2007. Density measurements of coal samples by different probe gases and their interrelation. *Fuel* 86, s. 1594–1600.
- Krzemień i in. 2015 – Krzemień, A., Skiba, J., Koteras, A. i Duda, A. 2015. Technologia produkcji metanu z pokładów węgla poprzez zatłaczanie CO₂ – przegląd doświadczeń uzyskanych w trakcie realizacji projektu CARBOLAB. *Przegląd Górniczy* 1, s. 37–45.
- Lasoń, M. i Żyła, M. 1963. Aparatura do wyznaczania izoterm sorpcji i desorpcji par metodą mikrobiuretek cieczowych. *Chemia Analityczna* 8, s. 279–286.
- McCutcheon i in. 2001 – McCutcheon, A.L., Barton, W.A. i Wilson, M.A. 2001. Kinetics of water adsorption/desorption on bituminous coals. *Energy&Fuels* 15, s. 1387–1395.
- Milewska-Duda i in. 2000 – Milewska-Duda, J., Duda, J.T., Jodłowski, G., i Kwiatkowski, M. 2000. A Model for Multilayer Adsorption of Small Molecules in Microporous Materials. *Langmuir* 16, s. 7294–7303.
- Orzechowska-Zięba, A. 2009. *Badania sorpcji wybranych węglowodorów na węglu kamiennym*. Rozprawa doktorska, AGH, Kraków.
- Orzechowska-Zięba i in. 2016 – Orzechowska-Zięba, A., Zarębska, K., Baran, P. i Ćwik, A. 2016. Sequestration of carbon dioxide – influence of coal surface chemistry. *E3S Web of Conferences*, 10, SEED 2016. [Online] Dostępne w: http://www.e3sconferences.org/articles/e3sconf/pdf/2016/05/e3sconf_seed2016_00011.pdf [Dostęp: 1.07.2017].
- Ościć, J., 1983. *Adsorpcja*. Wyd. 3, Warszawa: PWN, 252 s.
- Pagimer, H.J.M., i David, P., 2002. High-pressure methane and dioxide adsorption on dry and moisture-equilibrated Pennsylvania coals. *INT. Journal of Coal Geology* 51, s. 69–92.

- Parczewski, Z. (przy współpracy ekspertów z PGNiG S.A.), 2008. *Wstępna ocena potencjalnych możliwości magazynowania CO₂ we wglębnych strukturach geologicznych, z uwzględnieniem uwarunkowań produkcji gazu ziemnego oraz PMG w Polsce w horyzoncie 2030 roku – Raport cząstkowy 2* (10.2012) [Online] Dostępne w: <http://www.toe.pl/serwisy/2/upl/56871ec2b7093cb7a243d443c2346a65.pdf> [Dostęp: 1.07.2017].
- Rao, M.B. 1991. Diffusion trough carbon micropores – 4 years letter. *Carbon* 29, s. 813–815.
- Saha i in. 2007 – Saha, S., Dharma, B.K., Kumar, S., Sahu, G., Badhe, Y.P., Tambe, S.S. i Kulkarni, B.D. 2007. Density measurments of coal samples by different probe gases and their interrelation. *Fuel* 86, s. 1594–1600.
- Zarębska, K. i Dudzińska, A. 2008. Możliwość magazynowania CO₂ w pokładach węgla kamiennych – weryfikacja danych doświadczalnych. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* t. 24, z. 3/3, s. 347–355.
- Zarębska, K. 2012. Analiza możliwości wykorzystania polskich węgla kamiennych do sekwestracji CO₂. *Prace Naukowe Głównego Instytutu Górnictwa* Nr 888, *Studia – Rozprawy – Monografie*.
- PN-G-04502:2014-11 Węgiel kamienny i brunatny – Pobieranie i przygotowanie próbek do badań laboratoryjnych – Metody podstawowe.
- PN-80/G-04511: 1980 Paliwa stałe – Oznaczanie zawartości wilgoci.
- PN-80/G-04512:1998 Paliwa stałe – Oznaczanie zawartości wilgoci, części lotnych oraz popiołu analizatorem automatycznym.