

ANDRZEJ KRZYŻANOWSKI*, KATARZYNA ZARĘBSKA*

Sorpcja par cieczy apolarnych na węglu kamiennym o różnym składzie petrograficznym

Słowa kluczowe

Sorpcja, węgiel kamienny

Streszczenie

Przeprowadzono pomiary sorpcyjne, z zastosowaniem mikrobiuretek cieczowych, próbek węgla kamiennych pobranych z KWK Jaworzno, Sońnica, Pniówek. Jako sorбаты zastosowano pary: n-heptanu i hept-1-enu. Analiza uzyskanych wyników pozwoliła na przyjęcie następującej hipotezy: sorpcja par substancji apolarnych ma charakter głównie powierzchniowy i w istotny sposób zależy od porowatości węgla kamiennych. Przebieg izoterm sorpcji wskazuje także, iż obecność wiązania podwójnego wpływa na oddziaływanie typu sorbent-sorbat, a tym samym wielkość chłonności sorpcyjnej badanych węgla.

Wprowadzenie

Znajomość chłonności sorpcyjnej węgla oraz jego struktury porowatej jest niezbędna podczas rozmaitych procesów aplikacyjnych, włączając problematykę prognozowania i kontroli wydzielania się gazu do wyrobisk górniczych, wybuchów i wyrzutów, transportu gazu przez macierz węgla, czy aktualnego tematu magazynowania gazów (Angelone i in. 2005). Szeroko udokumentowane w literaturze jest także znaczenie poznania porowatej struktury węgla kamiennych do projektowania i optymalizacji wszystkich procesów utylizacji węgla kamiennych. W procesach gazyfikacji, czy spalania struktura porowata ulega olbrzymim

* Dr , Katedra Chemii Węgla i Inżynierii Adsorpcyjnej, Wydział Paliw i Energii, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków.

zmianom od początku oddziaływania węgla ze środowiskiem. W innych (upłynnianie, pozyskiwanie metanu z pokładów), sama natura oddziaływań jest wysoce uzależniona od początkowego pola powierzchni i rozkładu porów w węglu. Dlatego ważnym zagadnieniem jest poznanie ilości gazu i stanu, w jakim znajduje się on w pokładzie węglowym. Badania sorpcyjne prowadzone przy użyciu różnych sorbatów i w różnych warunkach eksperymentalnych potwierdziły przypuszczenie, że węgiel kamienny posiada bardzo rozbudowany układ porów. Duża ich część przypada na pory o rozmiarach porównywalnych z cząsteczkami sorbowanych substancji. Zatem struktura i rozkład porów, w sposób krytyczny może odzwierciedlać zawartość gazu w węglu. Jakkolwiek trend porowatości całkowitej nie odzwierciedla indywidualnych kategorii porów. Pory można podzielić na: makropory (>50 nm), mezopory (50–2 nm) i mikropory (<2 nm) (IUPAC 1982). Podczas uwęglania rośnie znaczenie mikroporów kosztem makro- i mezoporów. Wyniki badań rozdziału objętości porów dla węgla o różnym stopniu metamorfizmu wskazują, że:

- w węglach o zawartości pierwiastka C mniejszej od 75% porowatość jest uwarunkowana przede wszystkim objętością makroporów;
- w węglach o zawartości C w granicach 75–84% porowatość w przeważającej części jest spowodowana obecnością porów przejściowych i makroporów;
- w węglach o zawartości C od 85–91% przeważa mikroporowatość przy ogólnej nieznacznej porowatości;
- w węglach antracytowych (zawartość C od 91%) obserwuje się wysoką mikroporowatość (Czapliński 1994).

Objętość mikroporów jest głównym czynnikiem decydującym o sorpcji gazów, większość zasorbowanego gazu w węglu znajduje się w układzie mikroporów (Clarkson, Bustin 1999; Ettinger, Jeremin 1980; Lia i in. 2003; Shi, Durucan 2003). Wiadomo również, że udział makro- i mezoporów w chłonności sorpcyjnej węgla jest nieznaczny, ale mają one istotne znaczenie w procesach dyfuzji i filtracji gazów. Procesom urabiania węgla, gwałtownym odprężeniom górotworu (tąpania), wyrzutom skał, a także procesom samozagrzewania węgla towarzyszy wydzielanie się dużych ilości zaadsorbowanych w węglu gazów. Dotychczasowe prace badawcze koncentrowały się głównie na sorpcji i desorpcji takich gazów jak: metan, ditlenek węgla czy azot. Aktualna baza danych eksperymentalnych prowadzonych w warunkach zbliżonych do warunków panujących *in situ* jest nadal ograniczona, co pozostaje w związku z długotrwałym ustalaniem się stanu zbliżonego do równowagi sorpcyjnej. Brak jest natomiast pozycji literaturowych dotyczących sorpcji i desorpcji węglowodorów na węglach kamiennych. Trudność w ustaleniu równowag w węglach kamiennych jest spowodowana heterogenicznością struktury oraz nieszywnością materiału. Heterogeniczna struktura węgla kamiennego stwarza także duże trudności w identyfikacji i ilościowym określeniu występujących w nim struktur chemicznych, które tłumaczyłyby jakościowy i ilościowy skład pierwiastkowy węgla. Ponadto w prognozowaniu zastosowań wyników badań laboratoryjnych należy uwzględnić fakt, że w kolejnych etapach uwęglania powstają różne gazy, oraz fakt, że mogą one dopływać do pokładu z innych źródeł. Z punktu widzenia praktyki górniczej rozpoznanie tych procesów ma duże

znaczenie, bowiem wyniki badań mogą posłużyć do określenia skłonności wybranych węgli kamiennych do magazynowania lub ewentualnego uwalniania węglowodorów alifatycznych.

1. Aparatura i metodyka pomiarowa

W celu uzyskania odpowiedniego materiału do badań sorpcyjnych, wybrano trzy węgle kamienne, pochodzące z różnych pokładów oraz różnych kopalni węgla kamiennego. W próbkach tych oznaczono podstawowe parametry: zawartość pierwiastka C, zawartość wilgoci, popiołu i części lotnych, a wyniki oznaczeń zebrano w tabeli 1. Podczas wyboru kierowano się głównie zawartością pierwiastka C oraz zawartością popiołu w węglu. Stopień uwęglenia w istotny sposób wiąże się bowiem ze zdolnościami sorpcyjnymi węgli kamiennych (Helle i in. 2003; Karacan, Mitchell 2003; Vathaluru i in. 2003). Spośród węgli

TABELA 1

Analiza chemiczna, technologiczna i petrograficzna badanych węgli

TABLE 1

Chemical, technological and petrographic analyse of the coals studied

	Pniówek	Sośnica	Jaworzno
Zawartość [%wag.]			
Węgiel	84,24	70,82	57,83
Siarka całkowita	0,39	3,50	1,10
Siarka pirytowa	0,01	3,20	0,71
Wodór	4,58	3,35	3,37
Azot	1,52	1,28	0,87
Siarka popiołowa	0,07	1,27	0,03
Siarka palna	0,32	2,23	1,07
Tlen	4,58	6,29	11,30
Wilgoć W ^a	1,75	1,85	11,11
Popiół A ^a	3,01	14,18	14,45
Części lotne	27,12	29,88	28,39
Macerały [% obj.]			
Witrynit	73	60	67
Liptynit (egzynit)	7	9	5
Inertynit	20	31	28
Substancja mineralna	1	14	11

a – stan analityczny.

Analizę elementarną badanych prób węgla kamiennych wykonano w Zakładzie Oceny Jakości Paliw Stałych Głównego Instytutu Górnictwa w Katowicach.

charakteryzujących się zawartością pierwiastka C powyżej 80% i zawartością popiołu w granicach 3 do 4% wytypowano węgiel z kopalni Pniówek pokład 360. Spośród węgla o niższym stopniu metamorfizmu, zawierających około 75% pierwiastka C wytypowano węgiel z kopalni Sośnica pokład 413, charakteryzujący się także dużą zawartością popiołu. Jako najniżej uwęglony (zawartość pierwiastka C – 57,83%), a ponadto charakteryzujący się dużą zawartością wilgoci i popiołu wyznaczono węgiel z kopalni Jaworzno pokład 209.

Izotermy sorpcji wyznaczono za pomocą mikrobiuretek cieczowych, w temperaturze 303K (Klinik 2000). Przed wykonaniem analizy niezbędne jest odpowiednie przygotowanie próbek. W tym celu należy oczyścić powierzchnię próbki z uprzednio zasorbowanych gazów i par oraz usunąć z obszaru mikroporów zasorbowane cząstki. W tym celu materiał badawczy odgazowywano w próżni rzędu 10^{-3} Pa. Stosowano także tzw. płukanie helem, polegające na nasyceniu próbki helem pod ciśnieniem, a następnie odgazowaniu próbki. Atomy helu, które same nie ulegają adsorpcji, dostarczają niezbędnej energii kinetycznej cząsteczkom zasorbowanych par i gazów, wybijając je z powierzchni sorbentu (Saha i in. 2007). Eksperyment przeprowadzono dla klasy ziarnowej 0,125–0,25 mm.

2. Badania porozymetryczne węgla

Objętości i powierzchnie porów prób węglowych wyznaczono przy pomocy porozymetrii rtęciowej. Badania porozymetryczne węgla wykonano z wykorzystaniem przyrządów Pascal 140 i Pascal 440. Pomiary wykonano dla próbek węgla kamiennych w formie bryłek, wyciętych z materiału macierzystego. Metoda polega na wtłaczaniu rtęci do wnętrza struktury porowatej węgla przy stopniowym wzroście ciśnienia, kolejno rtęcią wypełniają się pory o coraz mniejszym promieniu. W tabeli 2 przedstawiono wyniki badań porozymetrycznych zawierające całkowitą objętość porów i porowatość ogólną dla trzech zakresów 5–7500 nm, 7500–58 000 nm, 5–58 000 nm. Zgodnie z otrzymanymi wynikami badań, duży

TABELA 2

Wyniki badań porozymetrycznych: całkowita objętość porów i porowatość dla węgla z poszczególnych kopalń

TABLE 2

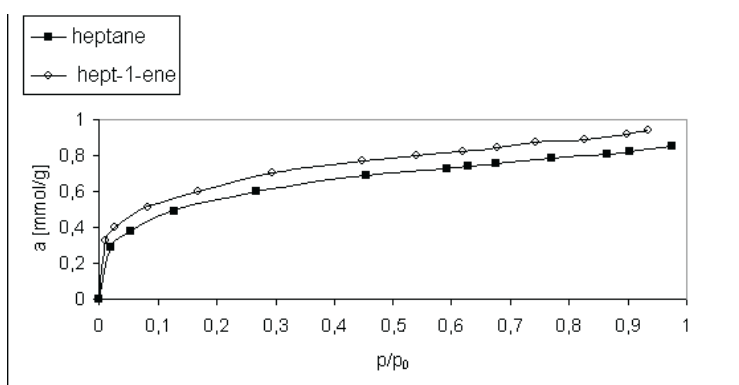
Results of porosity investigation total volume of pores and porosity for coals from individual mines

Kopalnia	Zakres (5–58 000 nm)		Zakres (5–7500 nm)		Zakres (7500–580 000 nm)	
	objętość porów [mm ³ /g]	porowatość ogólna [%]	objętość porów [mm ³ /g]	porowatość ogólna [%]	objętość porów [mm ³ /g]	porowatość ogólna [%]
Pniówek	25,32	3,24	21,80	2,81	3,42	0,44
Sośnica	26,24	3,38	18,18	2,37	7,89	1,02
Jaworzno	138,73	15,86	115,44	13,55	23,29	2,66

udział w całkowitej objętości mają pory o promieniach rzędu 5–10 nm, mniejsza część przypada na mezopory i makropory. Wyznaczona porowatość ogólna jest największa dla węgla z kopalni Jaworzno, a najmniejsza dla węgla Pniówek.

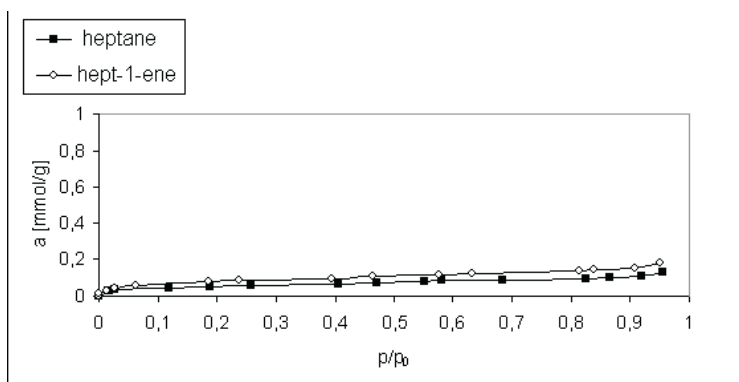
3. Porównanie sorpcji heptanu i hept-1-enu

Na rysunkach 1–3 przedstawiono izotermy sorpcji heptanu i hept-1-enu. Uprzywilejowana sorpcja hept-1-enu dla badanych węgli prawdopodobnie związana jest z oddziaływaniem wiązania podwójnego (π elektronów) z polarnymi grupami obecnymi na powierzchni badanych węgli. Istnieje bowiem korelacja między zawartością tlenu w węglu a sorpcją



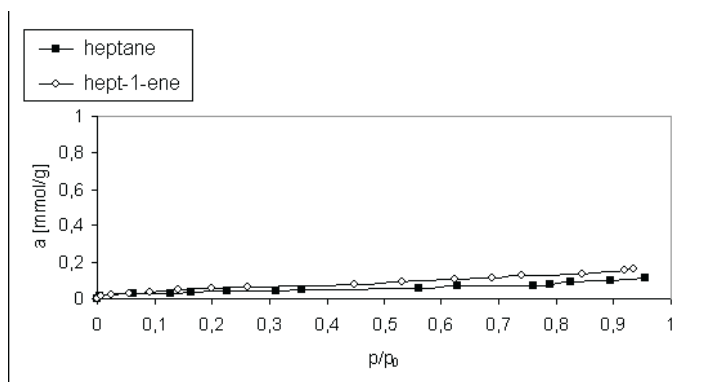
Rys. 1. Izoterma sorpcji heptanu i hept-1-enu w 303 K na próbce węgla z KWK Jaworzno (frakcja 0,125–0,250 mm)

Fig. 1. Isotherm for heptane and hept-1-ene sorption at 303 K for KWK Jaworzno coal sample



Rys. 2. Izoterma sorpcji heptanu i hept-1-enu w 303 K na próbce węgla z KWK Pniówek (frakcja 0,125–0,250 mm)

Fig. 2. Isotherm for heptane and hept-1-ene sorption at 303 K for KWK Pniówek coal sample



Rys. 3. Izoterma sorpcji heptanu i hept-1-enu w 303 K na próbce węgla z KWK Sośnica (frakcja 0,125–0,250 mm)

Fig. 3. Isotherm for heptane and hept-1-ene sorption at 303 K for KWK Sośnica coal sample

badanych par, co sugeruje pewne znaczenie tlenowych grup funkcyjnych w sorpcji omawianych związków.

Szczególne znaczenie ma budowa otoczki znajdującej się na zewnątrz polimeru aromatycznego, zbudowanej z węglowodorów alifatycznych i alicyklicznych (Żyła i in. 1991). Węglowodory zewnętrzne blokują dostęp cząsteczkom sorbatów do chłonnego układu mikroporów znajdujących się w polimerycznej strukturze skondensowanych pierścieni benzenu. Porównanie sorpcji pozwala sądzić, że porowata struktura wielu węgla kamiennych wykazuje efekt sita molekularnego. Właśnie z tego powodu ilości sorbowanych gazów są znacznie większe w przypadku węgla z kopalni Jaworzno, charakteryzującego się silnie rozbudowaną strukturą porów, dostępną dla obydwu sorbatów. Jest to węgiel bardzo nisko uwęglony (57,83% C) silnie porowaty (15,86%) o dużej zawartości tlenu (11,30%) i głównie te parametry decydują o największej sorpcji badanych gazów na tym węglu. Pory spełniające rolę makroporów transportowych są bowiem dostępne zarówno dla cząsteczek heptanu jak również cząsteczek hept-1-enu. Kolejno mniej sorbują węgle z kopalń: Pniówek i Sośnica, obydwa węgle wykazują bardzo zbliżone wartości chłonności sorpcyjnej.

Przeprowadzone badania sorpcję heptanu i hept-1-enu na próbkach wybranych próbkach węgla pozwoliły sformułować następujące wnioski:

- stwierdzono zależność pomiędzy ilością zasorbowanych par, a zawartością pierwiastka tlenu w węglu. Wraz ze wzrostem zawartości tlenu w węglu obserwuje się wzrost sorpcji w/w związków, co potwierdza hipotezę istotnego znaczenia centrów polarnych w procesie sorpcji;
- nie stwierdzono jednoznacznego wpływu składu macerałowego węgla na uzyskane wartości chłonności sorpcyjnej;
- porównanie izoterm sorpcji heptanu z izotermami sorpcji hept-1-enu wykazuje spadek ilości sorbowanego heptanu, co wywołane jest efektem oddziaływania π elektronów z centrami polarnymi obecnymi na powierzchni badanych węgla;

— zdolność do sorbowania gazów związana jest z porowatością węgla i z objętością mikroporów.

— zawartość popiołu w węglu nie sprzyja natomiast zwiększonej sorpcji gazów.

Rezultaty przeprowadzonych badań pozwalają na lepsze zrozumienie czynników rządzących sorbowaniem i uwalnianiem w układzie węgiel kamienny-pary/gazy. Stąd też możliwe jest ich zastosowanie do prognozowania wydzielania się tych gazów do wyrobisk kopalnianych podczas urabiania węgla, tąpnięć, wyrzutów gazów i skał, a zwłaszcza podczas procesu samozagrzewania węgla.

Praca finansowana z badań WPiE AGH umowa nr 11.11.210.112.

LITERATURA

- Angelone M., Gasparini C., Guerra M., Lombardi S., Pizzino L., Quattrocchi F., Sacchi E., Zuppi G. M., 2005 – Fluid geochemistry of the Sardinian Rift-Campidano Graben (Sardinia, Italy): fault segmentation, seismic quiescence of geochemically “active” faults, and new constraints for selection of CO₂ storage sites: *Applied Geochemistry*, 20, s. 317–340.
- Clarkson C.R., Busin R.M., 1999 – The effect of pore structure and gas pressure upon the transport properties of coal: a laboratory and modelling study: 1. Isotherms and pore volume distributions: *Fuel*, v. 78, s. 1333–1344.
- Czapliński A. (red.), 1994 – *Węgiel Kamienny*, Wydawnictwa AGH, Kraków.
- Ettinger I., Jeremin I., 1980 – *W. Chim. Twierd. Topl, Izv. AN SSSR, Seria Geol.* 5, 124.
- Karacan C.O., Mitchell G.D., 2003 – Behavior and effect of different coal microlithotypes during gas transport for carbon dioxide sequestration into coal seams. *International Journal of Coal Geology*, 53, s. 201–217.
- Klinik J., 2000 – *Tekstura porowatych ciał stałych*. Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie im. Stanisława Staszica. Wydział Paliw i Energii. Kraków : AGH. Ośrodek Edukacji Niestacjonarnej, 2000, 4.
- Helle S., Gordon A., Alfaro G., Garcia X., Ulloa C., 2003 – Coal blend combustion: link between unburnt carbon in fly ashes and maceral Composition. *Fuel Processing Technology*, 80, s. 209–223.
- Lia H., Ogawab Y., Shimada S., 2003 – Mechanism of methane flow through sheared coals and its role on methane recovery. *Fuel*, 82, 10, s. 1271–1279.
- Saha S., Sharma B.K., Kumar S., Sahu G., Badhe Y.P., Tamba S.S., Kulkarni B.D., 2007 – Density measurements of coal samples by different probe gases and their interrelation. *Fuel*, 86, s. 1594–1600.
- Shi J.Q., Durucan S., 2003, – A bidisperse pore diffusion model for methane displacement desorption in coal by CO₂ injection. *Fuel*, 82, s. 1219–1229.
- Vuthaluru H.B., Brookeb R.J., Zhanga D.K., Yana H.M., 2003 – Effects of moisture and coal blending on Hardgrove Grindability Index of Western Australian coal. *Fuel Processing Technology*, 81, 1, s. 67–76.
- Żyła M., Kreiner K., Bodek E., 1991 – The problem of the chemical nature of hard coals surface and consideration gives to their sorptive properties. *Archives of Mining Sciences*, 36, 3, s. 263–274.

THE UNPOLAR LIQUID VAPOUR SORPTION ON COAL WITH VARIOUS PETROGRAPHIC COMPOSITIONS

Key words

Sorption, coal

Abstract

There were sorptive measurements conducted. They were undertaken with the use of liquid microburettes and coal samples from KWK: Jaworzno, Sośnica and Pniówek. Vapours of n-heptane and hept-1-ene were used as sorbates. In the investigation there was the hypothesis estimated: the sorption of unpolar substances vapours is mainly superficial and is significantly dependent on coal porosity. The course of sorption isotherms shows the influence of double bond on sorbent-sorbate system. It is connected with the value of sorption capacity of studied coals.